



**Filipe José Ribeiro
Gomes**

**Sensor para Detectar a Presença de Detergentes em
Águas**



**Filipe José Ribeiro
Gomes**

**Sensor para Detectar a Presença de Detergentes em
Águas**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Química Analítica e Controlo de Qualidade, realizada sob a orientação científica da Doutora Maria Teresa Seabra dos Reis Gomes, Professora Associada do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

o júri

presidente

Prof. Doutor João António Baptista Pereira de Oliveira
professor associado do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Prof. Doutora Maria Teresa Seabra dos Reis Gomes
professora associada do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Prof. Doutora Elvira Maria Mendes Sardão Monteiro Gaspar
professora Auxiliar do Departamento de Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da
Universidade Nova de Lisboa

agradecimentos

Queria agradecer a todas as pessoas que directa ou indirectamente contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho, especialmente à Doutora Maria Teresa Gomes pela orientação, disponibilidade, motivação e apoio prestado ao longo do trabalho.

Ao Doutor João António Baptista Pereira de Oliveira pela sua disponibilidade e ajuda prestada sempre que solicitada.

Aos meus pais por me terem dado esta oportunidade, pela força e motivação que sempre me deram.

À Ana pelo apoio, paciência, carinho e força que me deu nos bons e maus momentos.

À minha Irmã Cláudia pela motivação, força e apoio.

Aos meus amigos e colegas de laboratório que tornaram este percurso mais animado, sendo eles o Francisco, o Leonel, o Luís, a Elisa, a Vera e o Paulino.

palavras-chave

Sensores químicos, detergentes, cristais piezoelétricos de quartzo, sensores de ondas acústicas

resumo

Neste trabalho pretendeu-se desenvolver um sensor químico, baseado na utilização de um cristal piezoelétrico de quartzo com eléctrodos de ouro, para detectar o detergente em águas provenientes da máquina de lavar roupa. O objectivo de introduzir o sensor na configuração da máquina de lavar seria evitar a ocorrência de ciclos desnecessários durante a lavagem da roupa, de maneira a poupar água.

Os sensores de ondas acústicas têm a vantagem de serem económicos, simples, versáteis, sensíveis a pequenas variações nas propriedades dos líquidos, adaptando-se aos objectivos pretendidos e do cristal ser reutilizável.

Testou-se a eficácia do sensor em distinguir águas provenientes de enxaguamentos sucessivos de uma máquina de lavar roupa, tendo-se utilizado diferentes quantidades de detergente e lavando quer roupa limpa, quer roupa suja. Há diferenças nas frequências à medida que o programa de lavagem e os enxaguamentos prosseguem. Essas frequências estão relacionadas com os ângulos de contacto. Amostras com menores ângulos proporcionam maiores diferenças de frequência entre o valor observado para a amostra e o valor para a água limpa.

A sensibilidade do cristal varia com a concentração de detergente. A zona de maior sensibilidade do sensor é aquela onde existem menores concentrações de detergente, e é precisamente nesta zona que se encontra o valor lido para o último enxaguamento. Para as águas do último enxaguamento observaram-se diferenças de frequência médias para a água limpa de -68Hz a -82Hz, que correspondem a uma concentração de detergente abaixo de 0,05 mg/mL, que nos afigura ser um valor aceitável para terminar o ciclo de enxaguamento.

Por fim, foi testado o sensor na máquina de lavar roupa, tendo este sido colocado no tubo de escoamento da máquina, e verificou-se que consegue detectar o detergente proveniente das águas dos enxaguamentos. Não se conseguiram no entanto registar com precisão os valores da frequência do cristal em contacto com a água que saía da máquina, porque para a frequência do cristal estabilizar seriam necessários 15 minutos. Como as sucessivas extracções de água durante a lavagem da roupa ocorrem com intervalos de tempo relativamente curtos (<15 minutos), sugere-se a utilização de uma electroválvula programada para permitir ao sensor efectuar leituras antes da saída do ciclo seguinte.

keywords

Chemical sensors, detergents, quartz piezoelectrics crystals, acoustic wave sensors

abstract

In this study we sought to develop a chemical sensor based on the use of a piezoelectric quartz crystal with gold electrodes, to detect the detergent in water from the washing machine. The purpose of introducing the sensor in the configuration of the washing machine would prevent to carry out unnecessary rinsing cycles, in order to save water.

The acoustic wave sensors have the advantage of being economic, simple, versatile and sensitive to small variations in the properties of liquids, adapting itself to the aims pursued. Besides, the crystal can be reused.

We tested the effectiveness of the sensor to distinguish water from successive rinses in a washing machine, using different amounts of detergent and washing either clean or dirty clothes. Differences in the frequencies were observed as the washing cycle and rinses are carried out. These differences in frequencies can be related to the contact angles of the water samples. The smaller the contact angles the higher the frequency differences between the observed value for the sample and the value for clean water.

The sensitivity of the crystal varies with the concentration of the detergent. The highest sensitivity of the sensor was observed in the range of the lowest concentration of detergent, where the values for the last rinses were found. For the last rinses water samples, the frequency related to clean water were -68Hz to -82Hz, which corresponded to a concentration of detergent below 0,05 mg/mL, which seems to be an acceptable value to finish the rinsings.

Finally, we tested the sensor in the washing machine, by placing it in the drain pipe machine. It was found that it can detect the detergent from the rinse water although precision of the readings need to be improved. Record the frequency values of the crystal in contact with water coming out of the machine became difficult, because for the frequency stabilization would take ≈ 15 minutes. As the successive extractions of rinsing water occurs within short intervals of time (< 15 minutes), it is suggested that a solenoid valve should be used in order to allow to record the sensor readings and to perform or not the next cycle.

Índice

1. INTRODUÇÃO	1
2. SABÕES E DETERGENTES	4
2.1 – TENSIOACTIVOS	7
3. SENSORES QUÍMICOS	11
3.1 – PIEZOELECTRICIDADE E SENSORES DE ONDAS ACÚSTICAS	13
3.2 – APLICAÇÕES DE SENSORES DE ONDAS ACÚSTICAS EM AMBIENTES LÍQUIDOS ...	19
3.3 – VANTAGENS E DESVANTAGENS DOS SENSORES	20
4. INSTRUMENTAÇÃO E MÉTODOS.....	22
4.1 – ARRANJO EXPERIMENTAL.....	23
4.2 – AMOSTRAGEM.....	24
4.2.1 – Programas de Lavagem	24
4.3 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	25
4.4 – CUIDADOS A TER DURANTE O PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	27
4.5 – MEDIÇÃO DO ÂNGULO DE CONTACTO	28
4.6 – TESTAR O SENSOR NA MÁQUINA DE LAVAR ROUPA	29
5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	31
5.1 – TESTE DA SENSIBILIDADE DO SENSOR À PRESENÇA DE DETERGENTE	32
5.2 – ANÁLISE DAS ÁGUAS DE ENXAGUAMENTO.....	37
5.2.1 – Leituras das Frequências	37
5.2.1.1 - Resultados da 1ª Lavagem com o Programa 3A	37
5.2.1.2 – Resultados da 2ª Lavagem com o Programa 3A.....	38
5.2.1.3 – Resultados da 3ª Lavagem com o Programa 3A.....	39
5.2.1.4 – Resultados da 4ª Lavagem com o Programa 3A.....	40
5.2.1.5 – Resultados da 1ª Lavagem com o Programa 3B.....	41
5.2.1.6 – Resultados da 2ª Lavagem com o Programa 3B.....	42
5.2.1.7 – Resultados da 3ª Lavagem com o Programa 3B.....	43
5.2.1.8 – Resultados da 4ª Lavagem com o Programa 3B.....	44

5.2.1.9 – Resultados da 1ª Lavagem com o Programa 3C.....	45
5.2.1.10 – Resultados da 2ª Lavagem com o Programa 3C.....	46
5.2.1.11 – Resultados da 3ª Lavagem com o Programa 3C.....	47
5.2.1.12 – Resultados da 4ª Lavagem com o Programa 3C.....	48
5.2.1.13 – Resultados da 1ª Lavagem com o Programa 3D.....	49
5.2.1.14 – Resultados da 2ª Lavagem com o Programa 3D.....	50
5.2.1.15 – Resultados da 3ª Lavagem com o Programa 3D.....	51
5.2.1.16 – Resultados da 4ª Lavagem com o Programa 3D.....	52
5.2.2 – Influência da Sujidade nas Leituras das Frequências	53
5.2.3 – Ângulos de Contacto	57
5.2.4 – Discussão dos Resultados Obtidos nas Diferentes Lavagens da Roupa	62
5.3 - AVALIAÇÃO DA POSSÍVEL UTILIZAÇÃO DO SENSOR NA MÁQUINA DE LAVAR ROUPA: UM ENSAIO REAL	65
6 – CONCLUSÕES	66
7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	69

Índice de Figuras

Figura 1: Representação esquemática de uma micela rodeada por moléculas de água e contendo óleo no seu interior..	8
Figura 2: Representação esquemática da estrutura de um tensoactivo.....	9
Figura 3: Cristal de Quartzo AT e BT..	15
Figura 4: Desenho esquemático de um cristal, onde se visualiza a onda acústica a passar pelo centro do disco e a deformação causada pelo cisalhamento.....	17
Figura 5: Representação esquemática típica de um cristal piezoeléctrico de quartzo. .	17
Figura 6: representação esquemática da montagem experimental.	23
Figura 7: equipamento utilizado na obtenção de imagens e medição dos ângulos de contacto.	28
Figura 8: descrição do estado de “molhamento” de Young..	29
Figura 9: Representação esquemática da montagem experimental para testar o sensor na máquina de lavar roupa.	30
Figura 10: variação de frequência (Hz) das diferentes soluções de detergente relativamente à água limpa vs concentração de detergente.....	34
Figura 11: Variação da frequência (Hz) das diferentes soluções de detergente relativamente à água limpa vs concentração de detergente, na zona de mais baixas concentrações.	35

Figura 12: Variação da frequência (Hz) das diferentes soluções de detergente relativamente à água limpa vs concentração de detergente, na zona de médias concentrações.	35
Figura 13: Gotas obtidas para a Água Limpa	57
Figura 14: Gotas correspondentes ao 5º enxaguamento do programa 3B.....	57
Figura 15: Gotas correspondentes ao 5º enxaguamento do programa 3D	58
Figura 16: Gotas correspondentes ao 3º enxaguamento do programa 3B.....	58
Figura 17: Gotas correspondentes ao 3º enxaguamento do programa 3D	58
Figura 18: Gotas correspondentes ao 2º enxaguamento do programa 3B.....	59
Figura 19: Gotas correspondente ao 2º enxaguamento do programa 3D.....	59
Figura 20: Gotas correspondentes ao 1º enxaguamento do programa B	59
Figura 21: Gotas correspondentes ao 1º enxaguamento do programa D	60

Índice de Tabelas

Tabela 1: Valores da massa de detergente pesada, volume de solução preparada e concentração.....	32
Tabela 2: Valores da diferença (Hz) entre a água limpa e as várias soluções preparadas com detergente.	33
Tabela 3: Frequências em MHz obtidas na leitura das águas dos enxaguamentos e da água limpa da 1ª lavagem com o programa 3A.	37
Tabela 4: Diferença em Hz entre a média das frequências obtidas para a água limpa e os valores de frequência lidos para cada uma das águas provenientes dos enxaguamentos da 1ª lavagem com o programa 3A.....	38
Tabela 5: Frequências em MHz obtidas na leitura das águas provenientes dos enxaguamentos e da água limpa da 2ª lavagem com o programa 3A.	38
Tabela 6: Diferença em Hz entre a média das frequências obtidas para a água limpa e os valores de frequência lidos para cada uma das águas provenientes dos enxaguamentos da 2ª lavagem com o programa 3A.....	39
Tabela 7: Frequências em MHz obtidas na leitura das águas provenientes dos enxaguamentos e da água limpa da 3ª lavagem com o programa 3A.	39
Tabela 8: Diferença em Hz entre a média das frequências obtidas para a água limpa e os valores de frequência lidos para cada uma das águas provenientes dos enxaguamentos da 3ª lavagem com o programa 3A.....	40
Tabela 9: Frequências em MHz obtidas na leitura das águas provenientes dos enxaguamentos e da água limpa da 4ª lavagem com o programa 3A.	40

Tabela 10: Diferença em Hz entre a média das frequências obtidas para a água limpa e os valores de frequência lidos para cada uma das águas provenientes dos enxaguamentos da 4ª lavagem com o programa 3A.	41
Tabela 11: Frequências em MHz obtidas na leitura das águas provenientes dos enxaguamentos e da água limpa da 1ª lavagem com o programa 3B.	41
Tabela 12: Diferença em Hz entre a média das frequências obtidas para a água limpa e os valores de frequência lidos para cada uma das águas provenientes dos enxaguamentos da 1ª lavagem com o programa 3B.	42
Tabela 13: Frequências em MHz obtidas na leitura das águas provenientes dos enxaguamentos e da água limpa da 2ª lavagem com o programa 3B.	42
Tabela 14: Diferença em Hz entre a média das frequências obtidas para a água limpa e os valores de frequência lidos para cada uma das águas provenientes dos enxaguamentos da 2ª lavagem com o programa 3B.	43
Tabela 15: Frequências em MHz obtidas na leitura das águas provenientes dos enxaguamentos e da água limpa da 3ª lavagem com o programa 3B.	43
Tabela 16: Diferença em Hz entre a média das frequências obtidas para a água limpa e os valores de frequência lidos para cada uma das águas provenientes dos enxaguamentos da 3ª lavagem com o programa 3B.	44
Tabela 17: Frequências em MHz obtidas na leitura das águas provenientes dos enxaguamentos e da água limpa da 4ª lavagem com o programa 3B.	44
Tabela 18: Diferença em Hz entre a média das frequências obtidas para a água limpa e os valores de frequência lidos para cada uma das águas provenientes dos enxaguamentos da 4ª lavagem com o programa 3B.	45

Tabela 19: Frequências em MHz obtidas na leitura das águas provenientes dos enxaguamentos e da água limpa da 1ª lavagem com o programa 3C. 45

Tabela 20: Diferença em Hz entre a média das frequências obtidas para a água limpa e os valores de frequência lidos para cada uma das águas provenientes dos enxaguamentos da 1ª lavagem com o programa 3C. 46

Tabela 21: Frequências em MHz obtidas na leitura das águas provenientes dos enxaguamentos e da água limpa da 2ª lavagem com o programa 3C. 46

Tabela 22: Diferença em Hz entre a média das frequências obtidas para a água limpa e os valores de frequência lidos para cada uma das águas provenientes dos enxaguamentos da 2ª lavagem com o programa 3C. 47

Tabela 23: Frequências em MHz obtidas na leitura das águas provenientes dos enxaguamentos e da água limpa da 3ª lavagem com o programa 3C. 47

Tabela 24: Diferença em Hz entre a média das frequências obtidas para a água limpa e os valores de frequência lidos para cada uma das águas provenientes dos enxaguamentos da 3ª lavagem com o programa 3C. 48

Tabela 25: Frequências em MHz obtidas na leitura das águas provenientes dos enxaguamentos e da água limpa da 4ª lavagem com o programa 3C. 48

Tabela 26: Diferença em Hz entre a média das frequências obtidas para a água limpa e os valores de frequência lidos para cada uma das águas provenientes dos enxaguamentos da 4ª lavagem com o programa 3C. 49

Tabela 27: Frequências em MHz obtidas na leitura das águas provenientes dos enxaguamentos e da água limpa da 1ª lavagem com o programa 3D. 49

Tabela 28: Diferença em Hz entre a média das frequências obtidas para a água limpa e os valores de frequência lidos para cada uma das águas provenientes dos enxaguamentos da 1ª lavagem com o programa 3D..... 50

Tabela 29: Frequências em MHz obtidas na leitura das águas provenientes dos enxaguamentos e da água limpa da 2ª lavagem com o programa 3D. 50

Tabela 30: Diferença em Hz entre a média das frequências obtidas para a água limpa e os valores de frequência lidos para cada uma das águas provenientes dos enxaguamentos da 2ª lavagem com o programa 3D..... 51

Tabela 31: Frequências em MHz obtidas na leitura das águas provenientes dos enxaguamentos e da água limpa da 3ª lavagem com o programa 3D. 51

Tabela 32: Diferença em Hz entre a média das frequências obtidas para a água limpa e os valores de frequência lidos para cada uma das águas provenientes dos enxaguamentos da 3ª lavagem com o programa 3D..... 52

Tabela 33: Frequências em MHz obtidas na leitura das águas provenientes dos enxaguamentos e da água limpa da 4ª lavagem com o programa 3D. 52

Tabela 34: Diferença em Hz entre a média das frequências obtidas para a água limpa e os valores de frequência lidos para cada uma das águas provenientes dos enxaguamentos da 4ª lavagem com o programa 3D..... 53

Tabela 35: Valores da diferença de frequência em Hz entre a água limpa e o 5º enxaguamento das diversas lavagens realizadas com o programa 3B..... 53

Tabela 36: Valores da diferença de frequência em Hz entre a água limpa e o 5º enxaguamento das diversas lavagens realizadas com o programa 3D. 54

Tabela 37: Valores da Média, Desvio Padrão, Variância e Intervalo de Confiança, correspondentes aos vários enxaguamentos dos Programas 3B e 3D.	56
--	----

Tabela 38: Valores de ângulos de contacto das gotas das várias amostras de águas provenientes dos enxaguamentos dos programas 3B e 3D, bem como, da água limpa.	61
--	----

1. Introdução

A água é um elemento fundamental para a existência dos seres vivos. Aproximadamente 3/4 da superfície da Terra é coberta por água, sendo 97,4% água salgada dos oceanos e 1,8% congelada, localizada nas regiões polares. A preocupação com os ecossistemas aquáticos é muito importante pois a água doce disponível para a população do nosso planeta representa apenas 0,8% e, mesmo assim, não se conhece bem qual é a quantidade que se encontra contaminada [1].

A falta de água é um dos grandes desafios da humanidade no século XXI. A disponibilidade de água doce é limitada pelo alto custo da sua obtenção nas formas menos convencionais, como é o caso da água do mar e das águas subterrâneas. Assim, torna-se essencial a preservação e a utilização de forma racional das águas doces superficiais [1].

A poluição ambiental é resultado da utilização dos recursos naturais pela população, e causa alterações prejudiciais a nível físico, químico e biológico, no ar, no solo e na água. Essa poluição compromete a saúde, a segurança e o bem estar da população, criando condições adversas às actividades sociais e económicas e causando danos relevantes à flora, à fauna e ao meio ambiente [1].

A estratégia de redução e eliminação de resíduos ou poluentes consiste em desenvolver acções que promovam a redução de desperdícios, a conservação de recursos naturais, a redução da quantidade de resíduos gerados e, conseqüentemente, a redução de poluentes lançados no ar, no solo e na água.

Dentro dos vários tipos de poluentes, os detergentes têm sido considerados como importante fonte de poluição industrial e doméstica. O consumo de tensoactivos em todo o mundo é de oito milhões de toneladas, isto contabilizando as diferentes classes que existem [2].

Os diferentes tipos de detergentes sintéticos causam impactos negativos em corpos receptores e em organismos aquáticos que neles habitam.

O objectivo principal deste trabalho foi o desenvolvimento de um novo método analítico que permita “detectar” o detergente em águas provenientes da máquina de lavar roupa, e interromper o ciclo de enxaguamento assim que a água se possa considerar “limpa”. É útil evitar a ocorrência de ciclos de lavagem desnecessários pois cada ciclo que se possa evitar é água que não se utiliza.

Durante a lavagem da roupa existem vários ciclos (extracções) de água e, por sua vez, as máquinas de lavar possuem vários programas de lavagem. Pretende-se saber, por comparação com a água limpa, quando é que a água que sai da máquina já não tem quantidade de detergente significativa e mesmo outras partículas provenientes da lavagem.

O primeiro passo para alcançar o objectivo principal foi desenvolver um sensor capaz de detectar o detergente. O sensor químico aqui apresentado desenvolveu-se com base no cristal piezoeléctrico de quartzo devido à sua grande sensibilidade a pequenas variações nas propriedades dos líquidos, facilidade de adquirir a instrumentação a baixo custo, facilidade de manipulação e versatilidade.

De seguida testou-se a eficácia do sensor em distinguir águas provenientes de enxaguamentos sucessivos de uma máquina de lavar roupa, tendo-se utilizado diferentes quantidades de detergente e lavando quer roupa limpa, quer roupa suja.

2. Sabões e Detergentes

Os primórdios da higiene pessoal datam dos tempos pré-históricos. Sendo a água a principal fonte de limpeza, mesmo que apenas usada para tirar o barro das mãos. Data da antiga Babilónia, do ano de 2800 a.C., um material parecido com o sabão, que foi encontrado em jarras de argilas. Este é o testemunho mais antigo do fabrico do sabão [3].

Outros registos mostram que os antigos egípcios tomavam banho regularmente. O papiro de Ebers, um documento médico datado de 1500 a.C., descreve uma combinação de óleos vegetais e animais com sais alcalinos para fabricar um “tipo de sabão” utilizado tanto no tratamento de doenças de pele, como na lavagem [3].

No início da Idade Média, na Europa, a produção do sabão já era considerada uma actividade bem estabelecida e regulamentada. A ciência do fabrico moderno do sabão surgiu em 1811, na França, com os trabalhos do químico Michel Eugène Chevreul que descobriu a composição química da gordura e a sua relação com a glicerina e os ácidos gordos. Os seus estudos estabeleceram a base para a química do sabão [3].

A produção de detergentes sintéticos começou na Europa no início dos anos trinta, mas foi somente depois da Segunda Guerra Mundial que realmente se desenvolveu. Durante o período de guerra, a necessidade dos militares possuírem um agente de limpeza que funcionasse na água do mar e em água fria estimulou a pesquisa no campo de detergentes. Os primeiros detergentes foram usados principalmente para a lavagem de loiça e roupa (lavagem à mão). Reconhecidos nos tempos de hoje como detergentes, os detergentes sintéticos são produtos não sabões, sintetizados a partir de várias matérias-primas [3].

A criação de detergentes destinados a máquinas de lavar roupa ocorreu em 1946, quando o primeiro detergente (contendo uma combinação de tensioactivos/sequestrantes) foi introduzido nos Estados Unidos. O tensioactivo é o ingrediente básico de um detergente, e os sequestrantes

ajudam na eficiência desse mesmo tensioactivo. Os detergentes são muito utilizados por indústrias, principalmente aquelas que têm na sua linha de produção produtos de limpeza ou lavagem [3].

Actualmente, são encontrados na forma líquida, sólida (detergente em pó) e na forma de gel. São compostos por diferentes componentes, de acordo com a finalidade do produto, entre eles, sequestrantes, agentes microbianos, agentes de branqueamento, corantes, conservantes, controladores de espuma, enzimas, perfumes, etc., além dos tensioactivos.

Os tensioactivos são o principal componente usado na produção de detergentes e produtos de limpeza. Entende-se por tensioactivo qualquer composto que reduz a tensão superficial quando dissolvido em água ou em soluções aquosas. Ao diminuir a tensão superficial, os tensioactivos permitem à solução “que limpa” molhar mais rapidamente uma superfície de tal forma que a sujidade possa ser mais facilmente removida [3].

A presença de tensioactivos, sabões e detergentes sintéticos em águas naturais provenientes do esgoto sanitário, ou das indústrias, com principal relevância para a dos fabricantes de detergentes, leva a prejuízos provocados pela formação de espumas, podendo ter efeitos tóxicos sobre os ecossistemas aquáticos, favorecendo as espécies que preferem condições de anaerobiose [1].

O facto de os detergentes conterem fosfato, que intervém na propagação de algas e de outros organismos aquáticos, dificulta as trocas gasosas entre a superfície da água e a atmosfera. Quando o detergente é encontrado na superfície da água, o dióxido de carbono não é libertado, impedindo nova oxigenação, o que pode levar à morte de organismos aquáticos como os peixes e promover a proliferação de bactérias anaeróbicas [1].

A maneira como os detergentes e os sabões actuam é igual, no entanto, os detergentes têm a vantagem de funcionarem melhor em água dura. A

reacção dos tensioactivos com iões de cálcio (Ca^{2+}) e magnésio (Mg^{2+}), que são os principais elementos responsáveis pela dureza das águas, forma iões complexos e diminui a capacidade de limpar do surfactante. Por este motivo, são adicionados aos detergentes sintéticos iões de polifosfato (aniões que têm várias unidades fosfato ligadas por oxigénios compartilhados) que funcionam como sequestrantes, ou seja, formam complexos com iões metálicos, permitindo aos tensioactivos “limpar” [1].

2.1 – Tensioactivo

Um tensioactivo é uma substância que quando adicionada a um líquido lhe diminui a tensão superficial, aumentando-lhe em consequência o poder de molhar (é o caso dos detergentes) [1, 4].

Os tensioactivos podem ser produzidos por microrganismos (biotensioactivos) como leveduras, bactérias e fungos ou sinteticamente (sintéticos). Os biotensioactivos são classificados de acordo com a espécie que os produz e pela sua natureza bioquímica. Existem 5 classes principais de biotensioactivos: lipopeptídeos/lipoproteínas, glicolípidos, fosfolípidos e ácidos gordos, tensioactivos poliméricos e tensioactivos particulados [1, 5, 6, 7].

Os tensioactivos sintéticos são compostos orgânicos que diminuem a tensão superficial da água, como já foi referido anteriormente, o que facilita o contacto com os objectos (nódoas) a serem limpas. Estes compostos são utilizados como princípio activo dos detergentes, emulsionam as gorduras para mantê-las em suspensão [1, 6, 7, 8].

Uma das principais características dos tensioactivos é a concentração micelar crítica (CMC). A partir desta concentração as moléculas de tensioactivos formam agregados moleculares denominados micelas e a tensão superficial da solução não diminui mais, permanecendo constante [7].

As micelas são estruturas geralmente esféricas, de natureza coloidal, formadas de tal modo que as partes não polares do detergente se orientam para o interior da mesma, interagindo com o óleo (ou substâncias hidrofóbicas), enquanto a extremidade polar fica voltada para fora (interagindo com a água), formando assim uma estrutura iônica, como se encontra representado na figura 1 [7, 9].

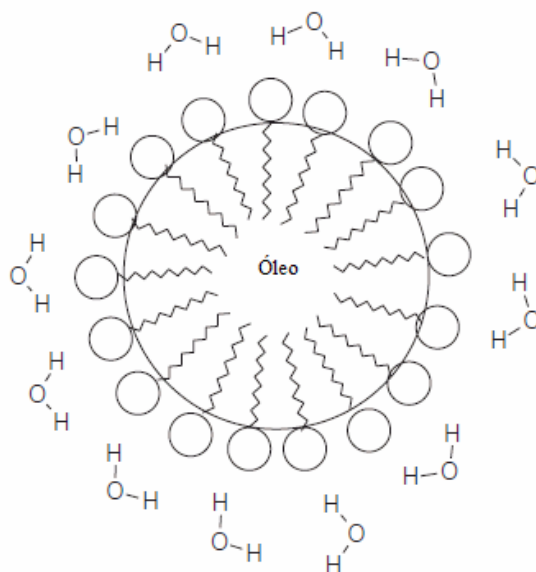


Figura 1: Representação esquemática de uma micela rodeada por moléculas de água e contendo óleo no seu interior. Adaptado da referência [9].

Essa característica das soluções de detergentes é importante para o processo de remoção das sujidades, que envolve o deslocamento das partículas sujas, de natureza lipofílica, para o interior das micelas e a estabilização das mesmas de modo a mantê-las em suspensão, evitando que a sujidade volte a depositar-se sobre a superfície que está a ser limpa [7, 10].

Os tensoactivos são então constituídos por um grupo hidrofílico e por um grupo hidrofóbico (figura 2). O grupo hidrofóbico tem uma cadeia de hidrocarbonetos apolar, com 8 a 18 carbonos, linear ou ramificada [7, 10, 11].

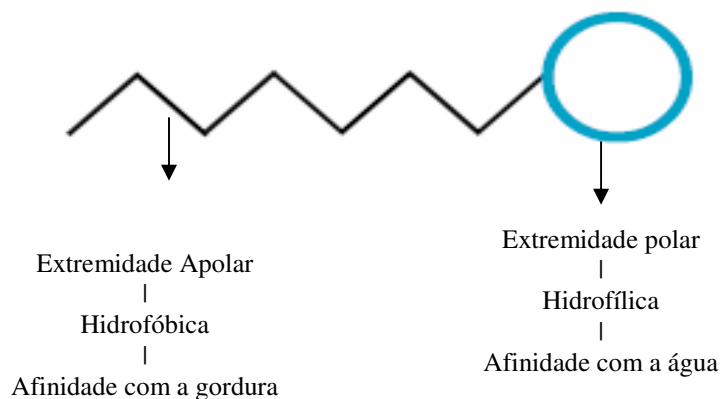


Figura 2: Representação esquemática da estrutura de um tensoactivo.

O grupo hidrofílico (polar) é composto por duas categorias de materiais: os que se ionizam em soluções aquosas e os que não se ionizam. Assim sendo, os tensoactivos são classificados de acordo com o tipo de dissociação que sofrem na água em: não-iónicos, anfotéricos, catiónicos e aniónicos [1, 3, 11, 12, 13].

Os tensoactivos catiónicos mais comuns são os haletos de trimetilamónio quaternário. Não são utilizados como detergentes domésticos devido ao seu fraco potencial de limpeza. A sua principal aplicação é em amaciadores, germicidas e emulsionantes específicos [1].

Os tensoactivos anfotéricos contêm grupos aniónicos e catiónicos e podem ser utilizados em combinação, apesar de terem aplicação limitada. As betaínas (são aminoácidos totalmente N-metilados) são os principais anfotéricos [1].

Os tensoactivos aniónicos são actualmente os mais utilizados e encontram-se divididos em carboxilatos, sulfatos, sulfonatos e fosfatos. São utilizados em produtos de limpeza doméstica e industrial para emulsificação (acção de dispersar um líquido insolúvel num outro líquido) de substâncias hidrofóbicas, como óleos, gorduras e petróleo. Os tensoactivos aniónicos mais

utilizados mundialmente, em volume, são o alquilbenzeno sulfonato de sódio linear (LAS) e o dodecilsulfato de sódio (SDS) [1, 7, 11, 14].

O tensioactivo aniónico mais importante e comum, até meados de 1950, era o alquilbenzeno sulfonato de sódio, ABS, mas por possuir uma cadeia lateral ramificada na sua composição era considerado um detergente "duro", que não se degradava naturalmente, portanto um poluidor de águas. Outro tensioactivo não biodegradável que também se utilizou muito foi o etoxilato de alquil fenol (APE) [3, 4].

A partir dos anos 50, foram desenvolvidos tensioactivos aniónicos com composição estrutural diferente, contendo uma cadeia alquílica linear o que tornava esses surfactantes biodegradáveis, como o LAS e o SDS [3].

3. Sensores Químicos

Definição

Um sensor químico é um dispositivo que transforma uma informação química, como a concentração de um componente específico de uma amostra (analito) ou a composição total, num sinal analítico útil. As informações químicas podem resultar de uma reacção química com o analito ou de uma propriedade física do sistema [15, 16].

Estes sistemas contêm duas unidades básicas funcionais: um receptor e um transdutor [15, 16].

O receptor transforma a informação química numa forma de energia que pode ser medida pelo transdutor. O transdutor é um dispositivo capaz de transformar a energia que contém as informações químicas da amostra num sinal analítico. O transdutor não apresenta selectividade [15, 16].

Os sensores químicos normalmente são feitos para responder a um analito específico de uma amostra. No entanto, nem sempre é necessário que um sensor responda especificadamente a uma determinada substância. Sob condições de operação cuidadosamente controladas, o sinal do analito pode ser independente dos outros componentes da amostra, permitindo assim a determinação deste [15]. A utilização de uma série de sensores não específicos, após tratamento matemático dos sinais, pode igualmente permitir o conhecimento da concentração de um ou vários analitos.

Classificação dos Sensores

Os sensores químicos podem ser classificados de acordo com o princípio de funcionamento do transdutor em:

Ópticos: estes sensores transformam as alterações que ocorrem em fenómenos de natureza óptica e que correspondem à interacção do analito com o receptor. De acordo com as propriedades ópticas que são aplicadas aos sensores químicos, a absorvência, a reflectância, a luminescência, a

fluorescência, o índice de refração, o efeito optotérmico e o dispersar da luz, são as medições usados em diferentes tipos de sensores ópticos [15].

Electroquímicos: estes sensores transformam o efeito da interacção electroquímica eléctrodo-analito num sinal. Este grupo inclui sensores potenciométricos, voltamétricos/amperométricos [15].

Calorimétricos: estes sensores medem o calor resultante de uma reacção química específica ou adsorção, que envolve o analito. O efeito do calor é medido com um transdutor como um termistor ou um termómetro de platina [15].

Sensor de massa: é constituído por um filme (revestimento do sensor) onde ocorre a interacção com o analito e por um transdutor que transforma uma variação de massa numa variação de propriedade eléctrica (variação de frequência) [15]. A variação de massa é causada pela acumulação do analito na superfície. Para detectar pequenas variações de massa, de maneira a relacionar a quantidade de analito que reagiu com a superfície, são usadas microbalanças sensíveis baseadas em cristais piezoeléctricos de quartzo, utilizados nesta dissertação.

3.1 – Piezoelectricidade e Sensores de Ondas Acústicas

Historicamente, Coulomb foi o primeiro a relacionar a possível produção de electricidade pela aplicação de pressão sobre um material adequado. Mais tarde, por volta de 1820, Becquerel realizou algumas experiências mostrando que determinados cristais exibiam esses efeitos eléctricos, quando submetidos a compressões. [17]

Apesar de muitos outros cientistas terem tido contacto com o fenómeno de piezoelectricidade, o mérito de serem os primeiros a observar e investigar tal propriedade ficou com os irmãos Pierre e Jacques Curie, em 1880. [18, 19, 20]

Estes investigadores mostraram que quando alguns cristais, incluindo o quartzo natural, a turmalina e o sal de Rochelle (tartarato duplo de sódio e potássio ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)), quando comprimidos em determinadas direcções, produzem um potencial eléctrico entre as superfícies deformadas, sendo o mesmo proporcional à pressão aplicada [18, 19].

Mais tarde eles verificaram o efeito oposto, outrora referido por Lippmann, isto é, a aplicação de uma voltagem sobre o cristal de quartzo provocava distorções físicas no mesmo. O coeficiente piezoeléctrico deste material tinha o mesmo valor para os efeitos directo e inverso. Observaram ainda que o quartzo, submetido a uma breve carga eléctrica vibrava mecanicamente durante um curto período até o equilíbrio físico ser restabelecido [17].

Os cristais possuidores desta importante propriedade podem ser previstos em estudos cristalográficos. A piezoelectricidade ocorre em cristais que não possuem um centro de simetria, dos quais só 20 classes exibem esta propriedade [21]. O efeito piezoeléctrico surge quando a compressão sobre um material dieléctrico deforma o entrelaçamento cristalino, causando uma separação dos centros de gravidade de espécies com cargas opostas, o que provoca um momento dipolar em cada molécula [17].

Em estudos sobre o fenómeno de piezoelectricidade verificou-se que alterando-se o ângulo de corte do cristal de quartzo, em relação ao seu eixo óptico, o coeficiente de temperatura do cristal podia ser mudado. O cristal de quartzo alfa ($\alpha\text{-SiO}_2$) tem sido o mais amplamente usado como detector piezoeléctrico devido às suas características particularmente desejáveis, ou seja, insolubilidade em água, resistência a altas temperaturas (até 579°C) sem perder as suas propriedades piezoeléctricas, e ao seu excelente factor de qualidade (Q), que representa a razão entre a energia armazenada e a energia perdida, por ciclo, durante a oscilação, e garante a estabilidade da frequência [17, 22].

A frequência de ressonância do quartzo depende das dimensões físicas da lâmina cristalina e da espessura dos eléctrodos metálicos depositados sobre a mesma. Tal frequência é normalmente obtida usando-se um frequencímetro acoplado a um circuito oscilador. Para a finalidade de sensor piezoeléctrico, apenas as lâminas de quartzo com cortes em ângulos AT e BT são úteis. Tais cortes podem ser visualizados na figura 3.

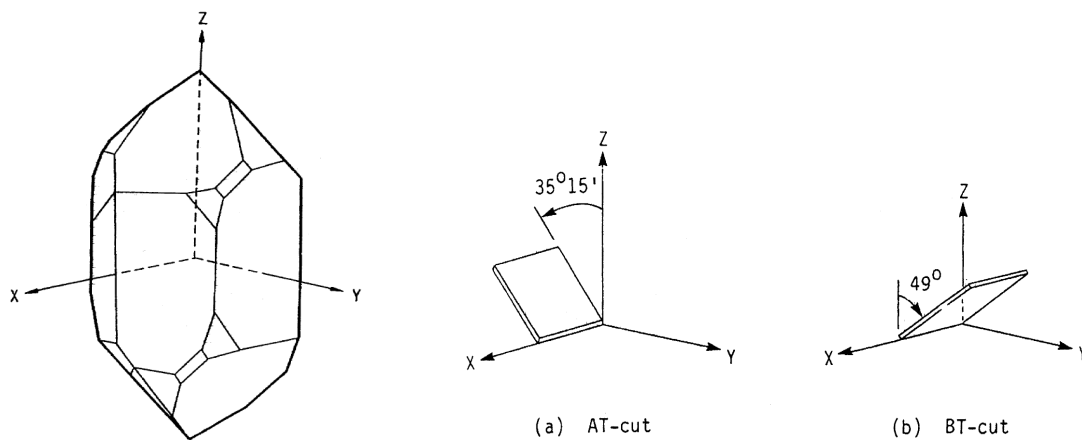


Figura 3: Cristal de Quartzo AT e BT. Adaptado da referência [18].

O cristal em corte X possui um coeficiente de temperatura negativo, ou seja, quando a temperatura aumenta a frequência diminui. O cristal em corte Y tem coeficiente de temperatura positivo ou seja quando a temperatura aumenta, a frequência aumenta. Em ambos, os efeitos são indesejáveis, e por conseguinte estes dois tipos de cortes foram substituídos por outros [18].

AT e BT referem-se à orientação do corte laminar em relação à estrutura cristalina. Estes dois modos laminares têm alta frequência e vibram num eixo favorável (paralelo à maior superfície), além disso, possuem coeficientes de temperatura muito baixos ou zero (à temperatura ambiente) e têm superfícies que são anti-modais em deslocamento. Estes parâmetros são funções críticas do ângulo de corte do cristal. O corte AT é superior em

coeficiente de temperatura (cerca de 1ppm/°C no intervalo de 10 a 50°C) e em sensibilidade à massa [18].

Neste trabalho são utilizados os cristais de quartzo com eléctrodos de ouro e corte AT (9 MHz) feitos aproximadamente a 35° em relação ao eixo Z, figura 3 (a), que têm um coeficiente de temperatura praticamente zero para temperatura igual a 25°C, isto é, a sua frequência muda muito pouco com as diferenças de temperatura, o que permite trabalhar com frequências muito estáveis à temperatura ambiente, conferindo assim maior sensibilidade à massa.

A vibração deve ocorrer somente na direcção do plano da lâmina. Os cristais de quartzo mais frequentemente utilizados em trabalhos analíticos são os polidos e opticamente rugosos disponíveis comercialmente para uso com osciladores em circuitos eléctricos. As frequências mais usadas estão entre 5 a 10MHz, porque os cristais têm espessuras razoáveis que facilitam a manipulação e o arranjo experimental [21].

As dimensões das lâminas de quartzo variam entre 10 e 16 mm e apresentam formatos de disco, quadrado e até rectangular, com aproximadamente 0,15 mm de espessura. As películas metálicas circulares (eléctrodos), que são colocadas em ambos os lados dos cristais, apresentam espessuras de 3.000 a 10.000 Å e diâmetros de 3 a 8 mm, são feitos de ouro, prata, alumínio ou níquel [17, 21].

Nos cristais de quartzo, são depositados dois eléctrodos, um de cada lado da fina lâmina de quartzo. Estes eléctrodos são usados para induzir um campo eléctrico oscilante perpendicular à superfície. Este campo eléctrico produz uma oscilação mecânica, uma onda estacionária no todo do cristal [23, 24]. Uma vez que se utilizam cristais AT, a direcção de oscilação predominante é a de cisalhamento que se encontra representada na figura 4 [24].

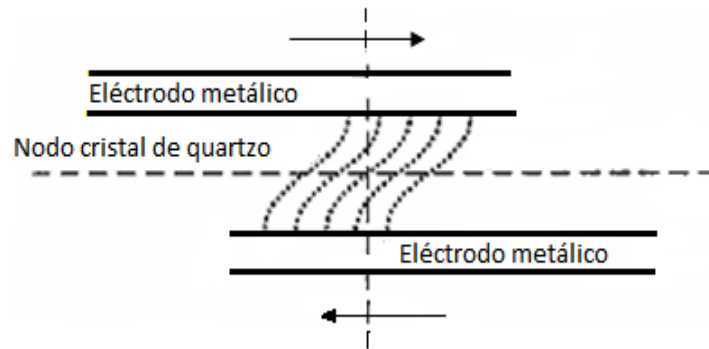


Figura 4: Desenho esquemático de um cristal, onde se visualiza a onda acústica a passar pelo centro do disco e a deformação causada pelo cisalhamento. Adaptado da referência [24].

Em 1959, imaginando uma microbalança sensível, Sauerbrey relacionou, através de uma expressão, a massa dos filmes metálicos depositada sobre os cristais e a variação da frequência ressonante dos mesmos. Esta relação foi derivada para cristais de quartzo (figura 5) do tipo AT, vulgarmente empregados, sendo o campo eléctrico aplicado ao longo do eixo y (perpendicular à superfície do cristal) [25].

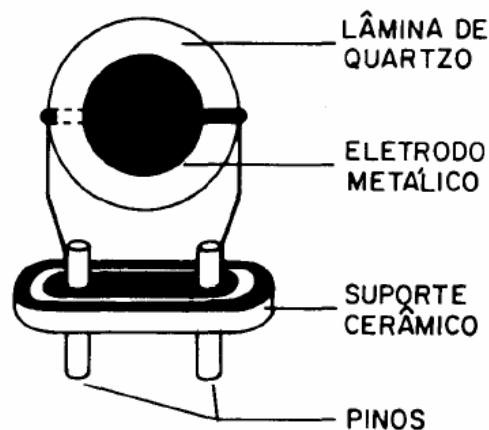


Figura 5: Representação esquemática típica de um cristal piezoelétrico de quartzo. Adaptado da referência [17].

A equação (1) sugere que um cristal de 9 MHz tem uma sensibilidade de massa de aproximadamente 400 Hz/μg. Fica assim aparente que este tipo de detector pode ser um indicador de massa extremamente sensível. O limite de detecção teórico estimado é de aproximadamente 10⁻¹²g (Warner & Stockbridge) [17, 26].

$$\Delta F = -2,3 \times 10^6 F^2 \Delta M / A \quad (1)$$

Onde:

ΔF = variação da frequência devida ao revestimento (película metálica ou "coating") Hz;

F = frequência de ressonância da lâmina cristalina, MHz;

ΔM = massa da película depositada, g

A = área do depósito (película), cm²

De uma maneira mais simplificada, a equação acima pode ser escrita:

$$\Delta F = -K \cdot \Delta M \quad (2)$$

Sauerbrey testou com sucesso a sua equação evaporando finíssimos filmes metálicos sobre os cristais, pesando-os em balança analítica e monitorizando electronicamente as variações de frequências ocorridas. Metais e muitos outros sólidos podem alterar a frequência, sem afectar a capacidade de vibração do cristal. No entanto, quando líquidos contactam à superfície do detector, a vibração geralmente é prejudicada e diminuída, porque a superfície vibrante do cristal dissipa energia para o meio líquido [17, 18, 19].

Para a detecção de um analito é essencial que a espécie a ser detectada interaja com eléctrodos depositados na superfície do cristal de forma a fazer variar a massa sobre o cristal. No caso de não existir essa interacção ou de ela não ser suficiente, reveste-se o cristal com um filme que adsorva ou absorva muito especificamente quanto possível o analito [18, 21, 25].

3.2 – Aplicações de Sensores de Ondas Acústicas em Ambientes Líquidos

As aplicações iniciais de sensores de ondas acústicas a ambientes líquidos não obtiveram êxito, uma vez que o cristal de quartzo cessava o movimento de oscilação quando imerso em solução e, desta forma, as análises eram conduzidas mediante a conversão da amostra à fase gasosa [27, 28].

A primeira aplicação, com sucesso, de um dispositivo acústico como sensor em fase líquida foi conduzida por Konash e Bastiaans, através do emprego de cristais piezoelétricos de quartzo como detectores de massa para cromatografia líquida. O desenvolvimento deste sistema possibilitou a superação de dois problemas principais associados ao uso dos cristais piezoelétricos de quartzo em ambientes líquidos, que são: oscilação estável do cristal e a eliminação dos efeitos provenientes da viscosidade e densidade do líquido [29].

Para a aplicação de sensores de ondas acústicas a sistemas líquidos consideram-se factores como a densidade (ρ) e a viscosidade (η) do líquido, uma vez que o acoplamento da superfície do cristal a um líquido muda drasticamente a frequência de oscilação deste. Esta mudança é ocasionada pelo movimento de cisalhamento do cristal, que gera um movimento no líquido próximo à interface (fluxo plano-laminar no líquido) causando uma diminuição na frequência de oscilação do cristal proporcional a $(\rho\eta)^{1/2}$ [27].

Com o propósito de otimizar a aplicação destes sensores a ambientes líquidos, inúmeros trabalhos foram desenvolvidos a partir dos estudos de Nomura e Okuhara [30]. Com estes estudos foi desenvolvida uma equação empírica que relaciona a frequência de ressonância do cristal, a viscosidade e densidade da solução para líquidos não condutores. A expressão 3, derivada de Knazawa e Gordon descreve a correlação entre as propriedades do líquido e a mudança da frequência, onde apenas uma face do cristal está em contacto com a amostra líquida [31, 32]:

$$\Delta f = f_0^{3/2} \sqrt{\frac{\rho_L \eta_L}{\pi \rho_q \mu_q}} \quad (3)$$

Onde ρ_q é a densidade do quartzo ($2,648\text{g/cm}^3$), ρ_L é a densidade do líquido, μ_q - módulo de cisalhamento do cristal ($2,947 \times 10^{11}\text{g/(cm.s}^2\text{)}$), f_0 é a frequência fundamental do cristal e η_L a viscosidade do líquido.

Após os trabalhos conduzidos por Nomura e Okuhara [30], outros grupos de pesquisa comprovaram que, além da viscosidade e densidade do líquido, parâmetros como estrutura de interface sólido/solução, condutividade, polaridade e temperatura, viscosidade interfacial, características hidrofílicas e hidrofóbicas da superfície do cristal, uniformidade do filme sobre o cristal e extensão da área do cristal em contacto com a solução são de grande relevância para a aplicação de sensores de ondas acústicas a ambientes líquidos [18, 33, 34].

3.3 – Vantagens e Desvantagens dos Sensores

Como todas as técnicas os sensores de ondas acústicas apresentam vantagens e desvantagens. Uma das principais vantagens reside na sua grande sensibilidade que pode atingir exactidão e precisão excelentes. Além disso, consegue estabelecer uma relação linear entre massa e a frequência o que faz dela uma técnica simples que possibilita a obtenção de informações directas sobre o sistema de interesse. Por outro lado a simplicidade do equipamento utilizado na maioria das experiências, e o seu baixo preço, bem como o custo reduzido e a facilidade de aquisição dos cristais, contribuem para tornar o método acessível.

A grande sensibilidade pode ser responsável pela possível variabilidade dos resultados. Esta variabilidade começa pelos cristais, e pode resultar de pequenas diferenças de variações na espessura e tamanho, tanto nos cristais

como nos eléctrodos, imperfeições da sua superfície bem como irreprodutibilidade na deposição do revestimento (caso se utilize) [35].

As análises em líquidos são mais complicadas do que na fase gasosa, uma vez que o líquido representa uma sobrecarga adicional e há dissipação de energia para o mesmo.

A presença de bolhas causa variações aleatórias de frequência que podem induzir a interpretações erradas.

A humidade é uma das variáveis que geralmente afecta a estabilidade do sensor, principalmente a baixas temperaturas, onde a água pode condensar sobre o cristal e impedir a vibração.

4. Instrumentação e Métodos

4.1 – Arranjo Experimental

Uma vez que não se utiliza qualquer tipo de revestimento no cristal, já que este trabalho se baseia na variação das propriedades da solução em contacto com os eléctrodos de ouro do cristal de quartzo, não foi necessário nenhum estudo prévio acerca deste tema.

O arranjo experimental utilizado para analisar os enxaguamentos da máquina de lavar roupa encontra-se representado esquematicamente na figura 6.

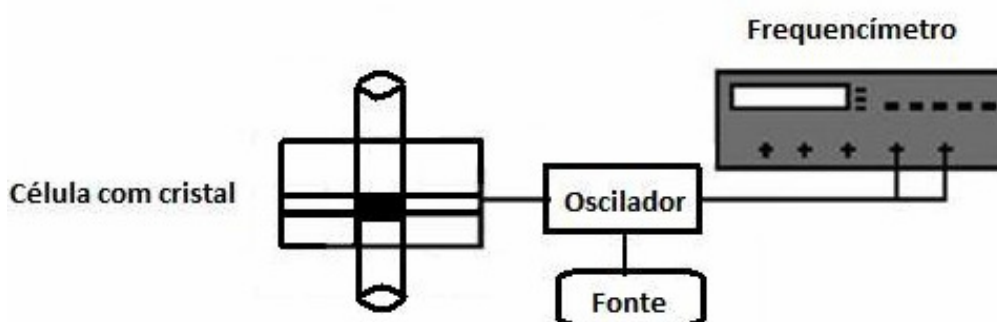


Figura 6: representação esquemática da montagem experimental.

Na figura 6 encontra-se representada a célula, que contém o cristal de quartzo ligado ao oscilador. É nesta célula que se introduzem as amostras líquidas em estudo, apenas em contacto com uma das faces do cristal. O oscilador está ligado a um frequencímetro (Leader LF 826) onde se faz a leitura da frequência dos vários enxaguamentos e a uma fonte de alimentação (5V corrente contínua).

4.2 – Amostragem

Na recolha dos enxaguamentos que saem da máquina, colocou-se o tubo de descarga da máquina voltado para uma banheira, e após sair toda a água retirou-se uma amostra com cerca de 100mL.

4.2.1 – Programas de Lavagem

As roupas utilizadas não foram submetidas a nenhuma pré-lavagem e tinham sido lavadas recentemente. Usou-se em todos os casos o mesmo programa de lavagem, tendo variado apenas a sujidade da roupa e a quantidade de detergente.

Assim, foram mantidas as seguintes condições:

- Programa para roupa resistente (programa 3 da máquina)
- Temperatura: 60°C
- Máquina de lavar roupa Ocean 854 TX
- Velocidade de centrifugação: 900 rpm
- Os vários programas foram repetidos 4 vezes.

Programa 3A:

- Roupa (lençóis de flanela, colcha de piqué) ~2,5 kg
- Detergente (Persil – quantidade = 200ml)

Programa 3B:

- Roupa (lençóis de flanela, colcha de piqué) ~2,5 kg
- Detergente (Persil – quantidade = 100ml)

Programa 3C:

- Roupas (lençóis de flanela, colcha de piqué) ~2,5 kg
- Detergente (Persil – quantidade = 50ml)

Programa 3D:

- Roupas propositadamente sujas (lençóis de flanela, colcha de piqué) ~2,5 kg
- Detergente (Persil – quantidade = 100ml)

Procedimento usado para sujar a roupa:

Adicionou-se num recipiente ± 30 mL de Ketchup, ± 15 mL de maionese, uma colher de óleo e um ovo.

Misturou-se tudo e espalhou-se pela roupa. De seguida procedeu-se à lavagem da roupa com 100 ml de detergente.

4.3 – Procedimento Experimental

Inicialmente ligou-se a fonte de alimentação (cerca de 30 minutos antes de iniciar a 1ª leitura) e o frequencímetro, aguardou-se até a frequência estabilizar (normalmente o tempo que costuma levar a estabilização da frequência é de 15 – 20 minutos).

De seguida adicionou-se 1 ml de água destilada, com o auxílio de uma pipeta volumétrica e aguardou-se até a frequência estabilizar, registou-se o valor.

Retirou-se a água destilada com uma pipeta de Pasteur e adicionou-se 1 ml de água limpa (água da rede doméstica, utilizada na lavagem da roupa), aguardou-se até a frequência estabilizar e registou-se o valor (este passo foi repetido várias vezes).

Posteriormente retirou-se a água limpa com auxílio de uma pipeta de Pasteur e analisaram-se as várias amostras. Para cada amostra aguardou-se até a frequência estabilizar e registou-se o respectivo valor (cada amostra foi analisada várias vezes).

No intercalamento da análise entre diferentes amostras, limpou-se sempre a célula com água destilada, até a frequência do cristal ser igual à obtida inicialmente para a água destilada (célula limpa). Este processo serve para remover possíveis restos da amostra analisada anteriormente, para que não influenciem a análise seguinte.

Cada amostra é sempre comparada com a água limpa, sendo calculada a diferença em Hz entre as frequências obtidas para cada uma das águas.

Nota: antes de iniciar a análise das amostras, estas foram sempre agitadas nos respectivos frascos (utilizados para a recolha).

Entre a análise das amostras que para além do detergente poderiam conter sujidade, foi utilizado etanol para remover a sujidade da célula e do cristal, já que a água destilada não era eficaz na sua remoção. O etanol foi utilizado porque não ataca o ouro nem reage com os detergentes.

4.4 – Cuidados a Ter Durante o Procedimento Experimental

A temperatura é um factor importante a ter em causa pois provoca alterações na densidade e viscosidade de amostras líquidas, o que faz com afecte a frequência de oscilação do cristal, deste modo, deve-se:

- Evitar a exposição da amostra ao sol;
- Evitar a ocorrência de correntes de ar;
- Termostatar as amostras (21°C)

Deve-se ter atenção na adição da amostra, a formação de bolhas de ar altera a frequência do cristal, bem como o factor “proximidade” (distância muito próxima do cristal) a que uma pessoa se encontra da aparelhagem, que também pode influenciar os resultados.

Como as frequências lidas para cada amostra são sempre comparadas com a da água limpa, se durante a análise de uma amostra ocorrerem alterações na montagem experimental, desde a ligação do cristal ao oscilador, bem como o posicionamento dos fios, repete-se novamente a análise da água limpa. De igual modo, se ocorrerem alterações na montagem após desligar o equipamento e o momento em que se iniciarem as análises, no dia seguinte não há problema, pois apenas se registam as diferenças entre amostra e a água limpa, que será sempre analisada.

A leitura das amostras deve ser feita o mais rapidamente possível após a recolha, uma vez que, a formação de aglomerados de detergente (visíveis nas amostras passado 2-3 dias) tornam-se difíceis de dissolver, levando a variações da frequência do cristal.

4.5 – Medição do Ângulo de Contacto

A medição do ângulo de contacto pode ser facilmente realizada através do estabelecimento da tangente do ângulo de uma gota de líquido com uma superfície sólida.

Para determinar os ângulos de contacto utilizou-se um método recente, que permite obter o perfil da gota a cores através de uma câmara. Este é o caso do Sistema de avaliação de energia superficial (SEE System), que possui um software e que foi instalado num computador, para posteriormente serem recolhidas imagens.

Na figura 7 pode-se ver o equipamento utilizado na obtenção de imagens e medição do ângulo de contacto.

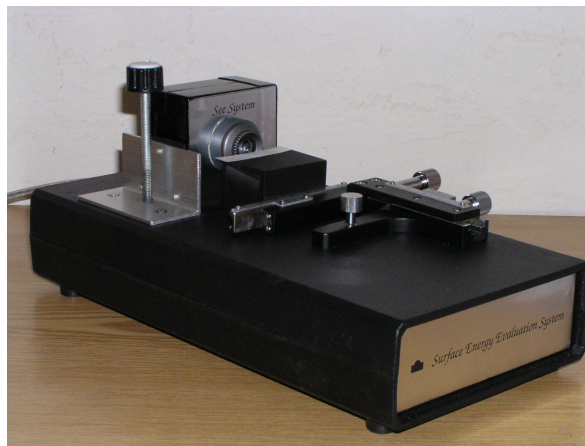


Figura 7: equipamento utilizado na obtenção de imagens e medição dos ângulos de contacto. Adaptado da referência [36]

Neste método a determinação do ângulo de contacto baseia-se na equação de Young, que descreve o equilíbrio de forças entre a tensão superficial existente na fronteira de três fases como se pode visualizar na figura 8.

Equação de Young:

$$\gamma_{sv} - \gamma_{sl} = \gamma_{lv} \cos \theta$$

Onde γ_{sv} é a energia livre interfacial sólido-vapor, γ_{sl} é a energia livre interfacial sólido-líquido, e γ_{lv} é a tensão interfacial líquido-vapor.

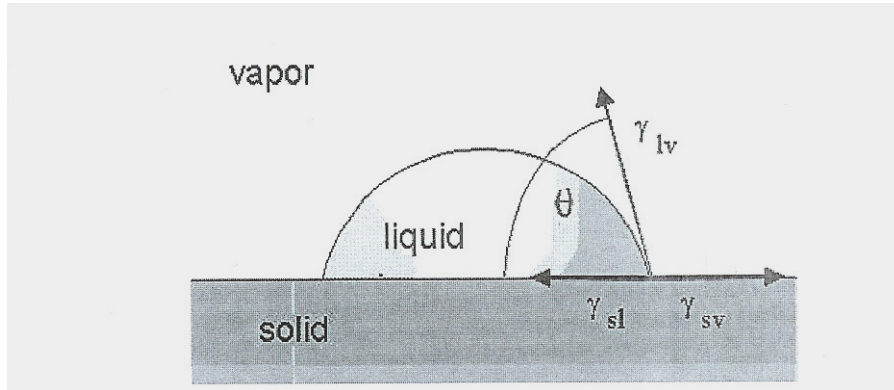


Figura 8: descrição do estado de “molhamento” de Young. Adaptado da referência [36].

Parte Experimental

Determinaram-se os ângulos de contacto para cada amostra. A superfície de contacto utilizada foi o eléctrodo de ouro do cristal de quartzo.

Pipetou-se 1 μ L de cada amostra com o auxílio de uma micropipeta que se encontrava presa numa garra de maneira a manter sempre a mesma distância aquando da adição da respectiva gota.

Cada amostra foi analisada 4 vezes, ou seja, depositaram-se 4 gotas.

4.6 – Testar o Sensor na Máquina de Lavar Roupas

Pretendeu-se testar o sensor na máquina, para isso, utilizou-se um sistema que permitiu que a água de enxaguamento que sai da máquina passasse pelo sensor antes de ir para o esgoto. Colocou-se no tubo de saída da água da máquina o sensor, para que no final da extracção permaneça aí água suficiente para ler a frequência do cristal em contacto com a água de enxaguamento (figura 9). A água que sai da máquina apenas vai estar em

contacto com uma das faces do cristal. As leituras são feitas na ausência de fluxo, isto é, apenas no final da descarga da água.

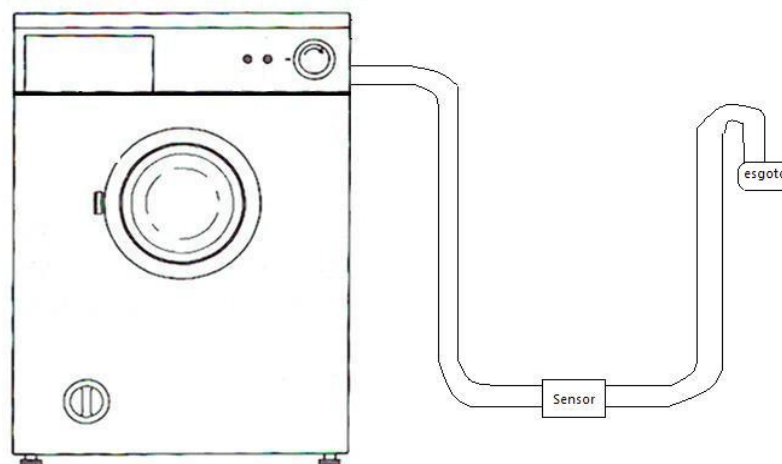


Figura 9: Representação esquemática da montagem experimental para testar o sensor na máquina de lavar roupa.

5 – Resultados e Discussão

5.1 – Teste da Sensibilidade do Sensor à Presença de Detergente

No teste da sensibilidade do método, fizeram-se várias soluções com diferentes quantidades de detergente (mg/mL). Estas soluções foram preparadas em água MilliQ.

Na tabela 1 apresentam-se os valores das massas de detergente, volume da solução e concentração (mg/mL), utilizados.

Tabela 1: Valores da massa de detergente pesada, volume de solução preparada e concentração.

Massa pesada (mg)	Volume da solução (mL)	Concentração (mg/mL)
1482	100,0	14,82
1186	100,0	11,86
889	100,0	8,89
592,8	100,0	5,928
296,3	100,0	2,963
148,6	100,0	1,486
518,8	500,0	1,038
59,2	100,0	0,592
222,1	500,0	0,4442
29,3	100,0	0,293
103,7	500,0	0,2074
7,5	50,00	0,15
52,0	500,0	0,104
6,0	100,0	0,060
22,2	500,0	0,0444
3,0	100,0	0,030
6,0	500,0	0,012
3,0	500,0	0,0060
1,5	500,0	0,0030

Estas soluções foram analisadas com o arranjo experimental que se encontra representado esquematicamente na figura 6 e seguindo o procedimento experimental da secção 4.3. Registaram-se as leituras da frequência, correspondentes a cada solução.

Na tabela 2 são apresentados os valores da frequência da água MilliQ e das amostras de detergente em MHz, bem como a diferença em Hz entre a frequência de cada amostra e o valor água limpa.

Tabela 2: Valores da diferença (Hz) entre a água limpa e as várias soluções preparadas com detergente.

Concentração de detergente (mg/mL)	Frequência (MHz)	Diferença de Frequência (ΔF) (Hz)
Água limpa (MilliQ)	8,981879	0
0,0030	8,981876	-3
0,0060	8,981866	-13
0,012	8,981854	-25
0,030	8,981839	-48
0,0444	8,981807	-72
0,060	8,981776	-103
0,104	8,981740	-148
0,15	8,981700	-185
0,2074	8,981634	-236
0,293	8,981564	-302
0,4442	8,981486	-393
0,592	8,981427	-482
1,038	8,981372	-503
1,486	8,981313	-526
2,963	8,981268	-540
5,928	8,981234	-580
8,89	8,981216	-615
11,86	8,981201	-643
14,82	8,981189	-680

Verificou-se que as várias soluções proporcionaram diferentes leituras, ou seja, o sensor responde a diferentes quantidades de detergente, e os resultados variam entre -3 Hz e -680 Hz.

Na figura 10 mostra-se a diferença de frequência (ΔF) vs concentração de detergente para cada uma das amostras sintéticas.

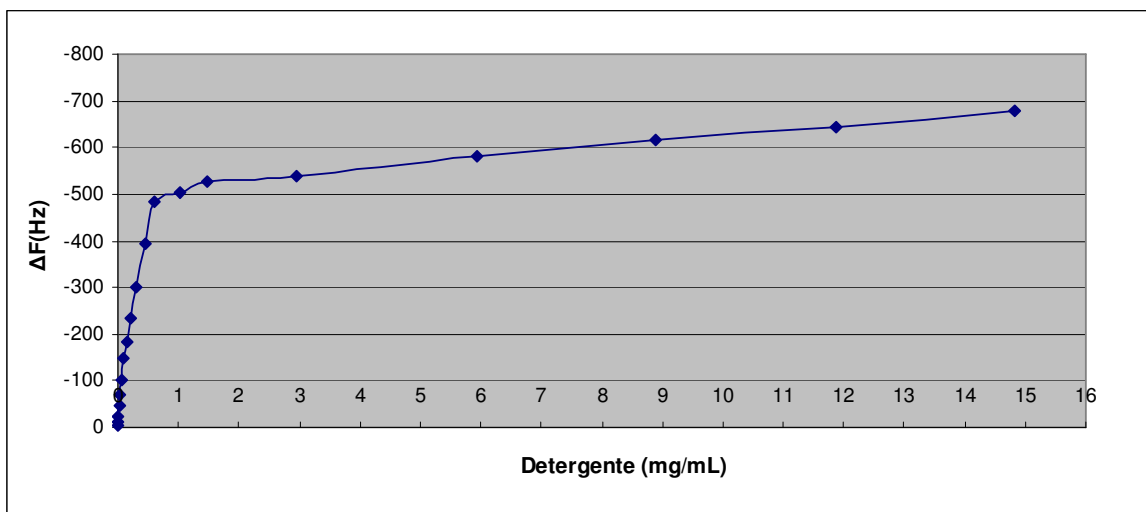


Figura 10: variação de frequência (Hz) das diferentes soluções de detergente relativamente à água limpa vs concentração de detergente.

Através da figura 10 distinguem-se três zonas com diferentes sensibilidades. Na figura 11 apresenta-se a recta de calibração correspondente à zona de concentrações mais baixas, em que a frequência variou entre -3 Hz e -103 Hz, nesta zona o sensor distingue o detergente com uma sensibilidade de -1661,7 Hz.mL/mg.

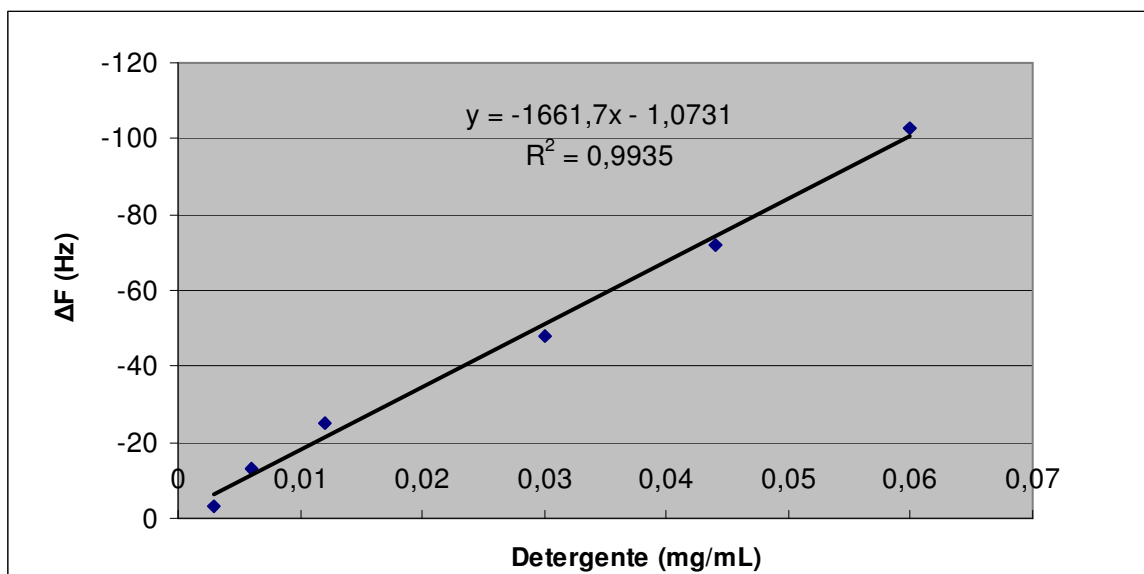


Figura 11: Variação da frequência (Hz) das diferentes soluções de detergente relativamente à água limpa vs concentração de detergente, na zona de mais baixas concentrações.

No intervalo de -103 Hz a -482 Hz traçou-se outra recta de calibração (figura 12). Neste intervalo o sensor detecta o detergente com uma sensibilidade de -703,94 Hz.mL/mg.

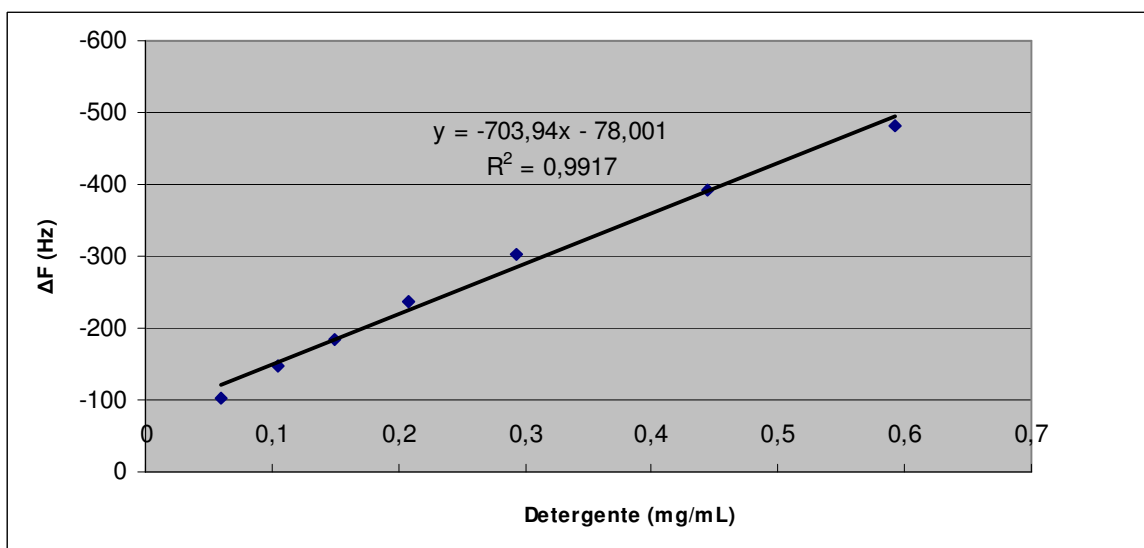


Figura 12: Variação da frequência (Hz) das diferentes soluções de detergente relativamente à água limpa vs concentração de detergente, na zona de médias concentrações.

Por fim traçou-se uma recta de calibração para a zona de concentrações mais altas (representada na figura 13), em que a frequência variou entre -503 Hz e -680 Hz. A sensibilidade nesta zona é de -12,155 Hz.mL/mg.

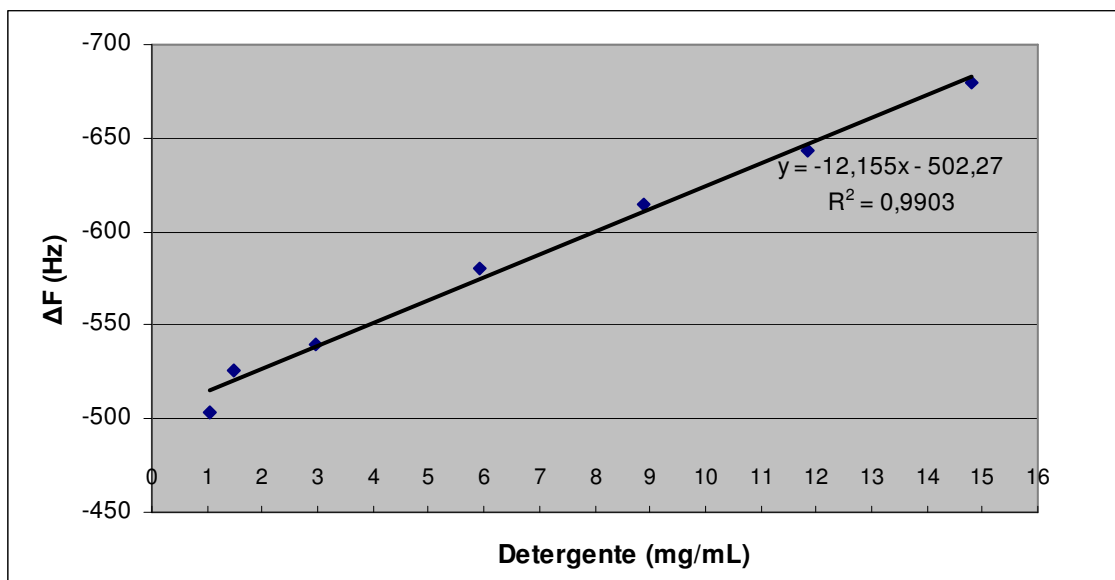


Figura 13: Variação da frequência (Hz) das diferentes soluções de detergente relativamente à água limpa vs concentração de detergente, na zona de mais altas concentrações.

As 3 rectas de calibração que se traçaram, correspondem a 3 zonas de diferentes sensibilidades do sensor e vão ser utilizadas posteriormente na determinação da quantidade de detergente em mg/mL que sai em cada enxaguamento da máquina de lavar roupa.

5.2 – Análise das Águas de Enxaguamento

5.2.1 – Leituras das Frequências

Foram efectuadas leituras da frequência das águas dos enxaguamentos e da água limpa utilizada na lavagem, em contacto com uma das faces do cristal de quartzo. Cada amostra foi lida cinco vezes e determinou-se a média. Analisou-se a diferença (Hz) entre a média dos valores de frequência obtidos para a água limpa e os valores de frequência lidos para cada uma das águas provenientes dos enxaguamentos. Cada programa de lavagem foi repetido 4 vezes. Utilizando a calibração do sensor, determinou-se a quantidade de detergente em mg/mL que sai em cada água de enxaguamento da máquina de lavar roupa, fazendo-se corresponder a média das leituras da frequência de cada enxaguamento à respectiva zona de sensibilidade do sensor.

5.2.1.1 - Resultados da 1ª Lavagem com o Programa 3A

Na tabela 3 e 4 são apresentados os valores da frequência, obtidos na leitura das águas dos vários enxaguamentos e da água limpa, correspondentes à 1ª lavagem da roupa com o programa 3A (lavagem da roupa limpa com 200mL de detergente). Cada amostra de água foi lida 5 vezes.

Tabela 3: Frequências em MHz obtidas na leitura das águas dos enxaguamentos e da água limpa da 1ª lavagem com o programa 3A.

Enxaguamento	Nº da leitura					Média
	1	2	3	4	5	
1	8,981347	8,981348	8,981347	8,981347	8,981346	8,981347
2	8,981444	8,981442	8,981443	8,981442	8,981443	8,981443
3	8,981464	8,981463	8,981464	8,981465	8,981465	8,981464
4	8,981597	8,981596	8,981597	8,981598	8,981597	8,981597
5	8,981732	8,981731	8,981733	8,981732	8,981731	8,981732
Água limpa	8,981873	8,981872	8,981874	8,981873	8,981872	8,981873

Tabela 4: Diferença em Hz entre a média das frequências obtidas para a água limpa e os valores de frequência lidos para cada uma das águas provenientes dos enxaguamentos da 1ª lavagem com o programa 3A.

Enxaguamento	Nº da Leitura					Média	Detergente (mg/mL)
	1	2	3	4	5		
1	-526	-525	-526	-526	-527	-526	1,486
2	-429	-431	-430	-431	-430	-430	0,5
3	-409	-410	-409	-408	-408	-409	0,47
4	-276	-277	-276	-275	-276	-276	0,281
5	-141	-142	-140	-141	-142	-141	0,089

5.2.1.2 – Resultados da 2ª Lavagem com o Programa 3A

Na tabela 5 e 6 são apresentados os valores da frequência, obtidos na leitura das águas dos vários enxaguamentos e da água limpa, correspondentes à 2ª lavagem da roupa com o programa 3A (lavagem da roupa limpa com 200mL de detergente). Cada amostra de água foi lida 5 vezes.

Tabela 5: Frequências em MHz obtidas na leitura das águas provenientes dos enxaguamentos e da água limpa da 2ª lavagem com o programa 3A.

Enxaguamento	Nº da Leitura					Média
	1	2	3	4	5	
1	8,981352	8,981354	8,981353	8,981352	8,981352	8,981353
2	8,981445	8,981444	8,981443	8,981444	8,981443	8,981444
3	8,981461	8,981462	8,981460	8,981461	8,981462	8,981461
4	8,981598	8,981597	8,981596	8,981597	8,981597	8,981597
5	8,981724	8,981725	8,981724	8,981725	8,981724	8,981724
Água limpa	8,981873	8,981872	8,981873	8,981872	8,981874	8,981873

Tabela 6: Diferença em Hz entre a média das frequências obtidas para a água limpa e os valores de frequência lidos para cada uma das águas provenientes dos enxaguamentos da 2ª lavagem com o programa 3A.

Enxaguamento	Nº da Leitura					Média	Detergente (mg/mL)
	1	2	3	4	5		
1	-521	-519	-520	-521	-521	-520	1,458
2	-428	-429	-430	-429	-430	-429	0,498
3	-412	-411	-413	-412	-411	-412	0,474
4	-275	-276	-277	-276	-276	-276	0,281
5	-149	-148	-149	-148	-149	-149	0,101

5.2.1.3 – Resultados da 3ª Lavagem com o Programa 3A

Na tabela 7 e 8 são apresentados os valores da frequência, obtidos na leitura das águas dos vários enxaguamentos e da água limpa, correspondentes à 3ª lavagem da roupa com o programa 3A (lavagem da roupa limpa com 200mL de detergente). Cada amostra de água foi lida 5 vezes.

Tabela 7: Frequências em MHz obtidas na leitura das águas provenientes dos enxaguamentos e da água limpa da 3ª lavagem com o programa 3A.

Enxaguamento	Nº da Leitura					Média
	1	2	3	4	5	
1	8,981432	8,981431	8,981430	8,981431	8,981432	8,981431
2	8,981524	8,981525	8,981526	8,981526	8,981525	8,981525
3	8,981536	8,981537	8,981535	8,981536	8,981535	8,981536
4	8,981687	8,981686	8,981688	8,981686	8,981687	8,981687
5	8,981808	8,981807	8,981807	8,981806	8,981807	8,981807
Água limpa	8,981952	8,981951	8,981953	8,981952	8,981952	8,981952

Tabela 8: Diferença em Hz entre a média das frequências obtidas para a água limpa e os valores de frequência lidos para cada uma das águas provenientes dos enxaguamentos da 3ª lavagem com o programa 3A.

Enxaguamento	Nº da Leitura					Média	Detergente (mg/mL)
	1	2	3	4	5		
1	-520	-521	-522	-521	-520	-521	1,541
2	-428	-427	-426	-426	-427	-427	0,496
3	-416	-415	-417	-416	-417	-416	0,48
4	-265	-266	-264	-266	-265	-265	0,266
5	-144	-145	-145	-146	-145	-145	0,095

5.2.1.4 – Resultados da 4ª Lavagem com o Programa 3A

Na tabela 9 e 10 são apresentados os valores da frequência, obtidos na leitura das águas dos vários enxaguamentos e da água limpa, correspondentes à 4ª lavagem da roupa com o programa 3A (lavagem da roupa limpa com 200mL de detergente). Cada amostra de água foi lida 5 vezes.

Tabela 9: Frequências em MHz obtidas na leitura das águas provenientes dos enxaguamentos e da água limpa da 4ª lavagem com o programa 3A.

Enxaguamento	Nº da Leitura					Média
	1	2	3	4	5	
1	8,981351	8,981352	8,981352	8,981351	8,981352	8,981372
2	8,981449	8,981448	8,981448	8,981447	8,981448	8,981448
3	8,981455	8,981456	8,981455	8,981456	8,981456	8,981456
4	8,981596	8,981595	8,981597	8,981597	8,981595	8,981596
5	8,981728	8,981726	8,981727	8,981727	8,981728	8,981727
Água limpa	8,981869	8,981870	8,981871	8,981870	8,981871	8,981870

Tabela 10: Diferença em Hz entre a média das frequências obtidas para a água limpa e os valores de frequência lidos para cada uma das águas provenientes dos enxaguamentos da 4ª lavagem com o programa 3A.

Enxaguamento	Nº da Leitura					Média	Detergente (mg/mL)
	1	2	3	4	5		
1	-519	-518	-518	-519	-518	-518	1,294
2	-421	-422	-422	-423	-422	-422	0,489
3	-415	-414	-415	-414	-414	-414	0,477
4	-274	-275	-273	-273	-275	-274	0,278
5	-142	-144	-143	-143	-142	-143	0,092

5.2.1.5 – Resultados da 1ª Lavagem com o Programa 3B

Na tabela 11 e 12 são apresentados os valores da frequência, obtidos na leitura das águas dos vários enxaguamentos e da água limpa, correspondentes à 1ª lavagem da roupa com o programa 3B (lavagem da roupa limpa com 100mL de detergente). Cada amostra de água foi lida 5 vezes.

Tabela 11: Frequências em MHz obtidas na leitura das águas provenientes dos enxaguamentos e da água limpa da 1ª lavagem com o programa 3B.

Enxaguamento	Nº da Leitura					Média
	1	2	3	4	5	
1	8,981052	8,981054	8,981053	8,981053	8,981052	8,981053
2	8,981193	8,981192	8,981194	8,981192	8,981194	8,981193
3	8,981203	8,981202	8,981205	8,981204	8,981203	8,981203
4	8,981325	8,981323	8,981326	8,981325	8,981324	8,981325
5	8,981505	8,981502	8,981504	8,981505	8,981504	8,981504
Água limpa	8,981573	8,981572	8,981572	8,981571	8,981572	8,981572

Tabela 12: Diferença em Hz entre a média das frequências obtidas para a água limpa e os valores de frequência lidos para cada uma das águas provenientes dos enxaguamentos da 1ª lavagem com o programa 3B.

Enxaguamento	Nº da Leitura					Média	Detergente (mg/mL)
	1	2	3	4	5		
1	-520	-518	-519	-519	-520	-519	1,376
2	-379	-380	-378	-380	-378	-379	0,428
3	-369	-370	-367	-368	-369	-369	0,413
4	-247	-249	-246	-247	-248	-247	0,24
5	-67	-70	-68	-67	-68	-68	0,04

5.2.1.6 – Resultados da 2ª Lavagem com o Programa 3B

Na tabela 13 e 14 são apresentados os valores da frequência, obtidos na leitura das águas dos vários enxaguamentos e da água limpa, correspondentes à 2ª lavagem da roupa com o programa 3B (lavagem da roupa limpa com 100mL de detergente). Cada amostra de água foi lida 5 vezes.

Tabela 13: Frequências em MHz obtidas na leitura das águas provenientes dos enxaguamentos e da água limpa da 2ª lavagem com o programa 3B.

Enxaguamento	Nº da Leitura					Média
	1	2	3	4	5	
1	8,980690	8,980692	8,980692	8,980691	8,980690	8,980691
2	8,980825	8,980823	8,980825	8,980825	8,980824	8,980824
3	8,980850	8,980851	8,980850	8,980852	8,980852	8,980851
4	8,980952	8,980951	8,980952	8,980950	8,980951	8,980951
5	8,981137	8,981138	8,981136	8,981137	8,981137	8,981137
Água limpa	8,981213	8,981212	8,981211	8,981211	8,981213	8,981212

Tabela 14: Diferença em Hz entre a média das frequências obtidas para a água limpa e os valores de frequência lidos para cada uma das águas provenientes dos enxaguamentos da 2ª lavagem com o programa 3B.

Enxaguamento	Nº da Leitura					Média	Detergente (mg/mL)
	1	2	3	4	5		
1	-522	-520	-520	-521	-522	-521	1,541
2	-387	-389	-387	-387	-388	-388	0,44
3	-362	-361	-362	-360	-360	-361	0,402
4	-260	-261	-260	-262	-261	-261	0,259
5	-75	-74	-76	-75	-75	-75	0,044

5.2.1.7 – Resultados da 3ª Lavagem com o Programa 3B

Na tabela 15 e 16 são apresentados os valores da frequência, obtidos na leitura das águas dos vários enxaguamentos e da água limpa, correspondentes à 3ª lavagem da roupa com o programa 3B (lavagem da roupa limpa com 100mL de detergente). Cada amostra de água foi lida 5 vezes.

Tabela 15: Frequências em MHz obtidas na leitura das águas provenientes dos enxaguamentos e da água limpa da 3ª lavagem com o programa 3B.

Enxaguamento	Nº da Leitura					Média
	1	2	3	4	5	
1	8,980770	8,980771	8,980770	8,980769	8,980768	8,980770
2	8,980902	8,980905	8,980906	8,980903	8,980906	8,980904
3	8,980939	8,980938	8,980940	8,980939	8,980941	8,980939
4	8,981050	8,981048	8,981046	8,981049	8,981050	8,981049
5	8,981220	8,981221	8,981224	8,981223	8,981220	8,981222
Água limpa	8,981299	8,981300	8,981301	8,981302	8,981299	8,981300

Tabela 16: Diferença em Hz entre a média das frequências obtidas para a água limpa e os valores de frequência lidos para cada uma das águas provenientes dos enxaguamentos da 3ª lavagem com o programa 3B.

Enxaguamento	Nº da Leitura					Média	Detergente (mg/mL)
	1	2	3	4	5		
1	-530	-529	-530	-531	-532	-531	2,364
2	-398	-395	-394	-397	-394	-396	0,452
3	-361	-362	-360	-361	-359	-361	0,402
4	-250	-252	-254	-251	-250	-252	0,247
5	-80	-79	-76	-77	-80	-79	0,047

5.2.1.8 – Resultados da 4ª Lavagem com o Programa 3B

Na tabela 17 e 18 são apresentados os valores da frequência, obtidos na leitura das águas dos vários enxaguamentos e da água limpa, correspondentes à 4ª lavagem da roupa com o programa 3B (lavagem da roupa limpa com 100mL de detergente). Cada amostra de água foi lida 5 vezes.

Tabela 17: Frequências em MHz obtidas na leitura das águas provenientes dos enxaguamentos e da água limpa da 4ª lavagem com o programa 3B.

Enxaguamento	Nº da Leitura					Média
	1	2	3	4	5	
1	8,980845	8,980844	8,980843	8,980846	8,980843	8,980844
2	8,980973	8,980974	8,980975	8,980974	8,980973	8,980974
3	8,980997	8,980996	8,980995	8,980994	8,980996	8,980996
4	8,981105	8,981104	8,981106	8,981103	8,981104	8,981104
5	8,981290	8,981293	8,981290	8,981291	8,981290	8,981291
Água limpa	8,981373	8,981371	8,981373	8,981374	8,981372	8,981373

Tabela 18: Diferença em Hz entre a média das frequências obtidas para a água limpa e os valores de frequência lidos para cada uma das águas provenientes dos enxaguamentos da 4ª lavagem com o programa 3B.

Enxaguamento	Nº da Leitura					Média	Detergente (mg/mL)
	1	2	3	4	5		
1	-528	-529	-530	-527	-530	-528	2,117
2	-400	-399	-398	-399	-400	-399	0,456
3	-376	-377	-378	-379	-377	-377	0,425
4	-268	-269	-267	-270	-269	-268	0,269
5	-83	-80	-83	-82	-83	-82	0,049

5.2.1.9 – Resultados da 1ª Lavagem com o Programa 3C

Na tabela 19 e 20 são apresentados os valores da frequência, obtidos na leitura das águas dos vários enxaguamentos e da água limpa, correspondentes à 1ª lavagem da roupa com o programa 3C (lavagem da roupa limpa com 100mL de detergente). Cada amostra de água foi lida 5 vezes.

Tabela 19: Frequências em MHz obtidas na leitura das águas provenientes dos enxaguamentos e da água limpa da 1ª lavagem com o programa 3C.

Enxaguamento	Nº da Leitura					Média
	1	2	3	4	5	
1	8,980490	8,980492	8,980491	8,98049	8,980493	8,980491
2	8,980680	8,980677	8,980677	8,980678	8,980680	8,980678
3	8,980755	8,980756	8,980757	8,980757	8,980758	8,980757
4	8,980875	8,980873	8,980876	8,980874	8,980874	8,980874
5	8,980921	8,980920	8,980918	8,980919	8,980920	8,980920
Água limpa	8,980970	8,980972	8,980971	8,980973	8,980970	8,980971

Tabela 20: Diferença em Hz entre a média das frequências obtidas para a água limpa e os valores de frequência lidos para cada uma das águas provenientes dos enxaguamentos da 1ª lavagem com o programa 3C.

Enxaguamento	Nº da Leitura					Média	Detergente (mg/mL)
	1	2	3	4	5		
1	-481	-479	-480	-481	-478	-480	0,571
2	-291	-294	-294	-293	-291	-293	0,305
3	-216	-215	-214	-214	-213	-215	0,195
4	-96	-98	-95	-97	-97	-97	0,058
5	-50	-51	-53	-52	-51	-52	0,031

5.2.1.10 – Resultados da 2ª Lavagem com o Programa 3C

Na tabela 21 e 22 são apresentados os valores da frequência, obtidos na leitura das águas dos vários enxaguamentos e da água limpa, correspondentes à 2ª lavagem da roupa com o programa 3C (lavagem da roupa limpa com 100mL de detergente). Cada amostra de água foi lida 5 vezes.

Tabela 21: Frequências em MHz obtidas na leitura das águas provenientes dos enxaguamentos e da água limpa da 2ª lavagem com o programa 3C.

Enxaguamento	Nº da Leitura					Média
	1	2	3	4	5	
1	8,980595	8,980596	8,980594	8,980593	8,980596	8,980595
2	8,980784	8,980785	8,980783	8,980786	8,980785	8,980785
3	8,98085	8,980849	8,980851	8,980852	8,980851	8,980851
4	8,980959	8,980956	8,980957	8,980959	8,980957	8,980958
5	8,981013	8,981016	8,981014	8,981013	8,981014	8,981014
Água limpa	8,981066	8,981065	8,981067	8,981067	8,981066	8,981066

Tabela 22: Diferença em Hz entre a média das frequências obtidas para a água limpa e os valores de frequência lidos para cada uma das águas provenientes dos enxaguamentos da 2ª lavagem com o programa 3C.

Enxaguamento	Nº da Leitura					Média	Detergente (mg/mL)
	1	2	3	4	5		
1	-471	-470	-472	-473	-470	-471	0,558
2	-282	-281	-283	-280	-281	-282	0,289
3	-216	-217	-215	-214	-215	-216	0,196
4	-107	-110	-109	-107	-109	-109	0,065
5	-53	-50	-52	-53	-52	-52	0,031

5.2.1.11 – Resultados da 3ª Lavagem com o Programa 3C

Na tabela 23 e 24 são apresentados os valores da frequência, obtidos na leitura das águas dos vários enxaguamentos e da água limpa, correspondentes à 3ª lavagem da roupa com o programa 3C (lavagem da roupa limpa com 100mL de detergente). Cada amostra de água foi lida 5 vezes.

Tabela 23: Frequências em MHz obtidas na leitura das águas provenientes dos enxaguamentos e da água limpa da 3ª lavagem com o programa 3C.

Enxaguamento	Nº da Leitura					Média
	1	2	3	4	5	
1	8,980403	8,980401	8,980399	8,980402	8,980400	8,980401
2	8,980588	8,980587	8,980586	8,980585	8,980584	8,980586
3	8,980630	8,980631	8,980633	8,980634	8,980631	8,980632
4	8,980761	8,980763	8,980760	8,980764	8,980763	8,980762
5	8,980805	8,980807	8,980808	8,980809	8,980808	8,980807
Água limpa	8,980863	8,980860	8,980860	8,980862	8,980859	8,980861

Tabela 24: Diferença em Hz entre a média das frequências obtidas para a água limpa e os valores de frequência lidos para cada uma das águas provenientes dos enxaguamentos da 3ª lavagem com o programa 3C.

Enxaguamento	Nº da Leitura					Média	Detergente (mg/mL)
	1	2	3	4	5		
1	-458	-460	-462	-459	-461	-460	0,543
2	-273	-274	-275	-276	-277	-275	0,279
3	-231	-230	-228	-227	-230	-229	0,215
4	-100	-98	-101	-97	-98	-99	0,059
5	-56	-54	-53	-52	-53	-53	0,031

5.2.1.12 – Resultados da 4ª Lavagem com o Programa 3C

Na tabela 25 e 26 são apresentados os valores da frequência, obtidos na leitura das águas dos vários enxaguamentos e da água limpa, correspondentes à 4ª lavagem da roupa com o programa 3C (lavagem da roupa limpa com 100mL de detergente). Cada amostra de água foi lida 5 vezes.

Tabela 25: Frequências em MHz obtidas na leitura das águas provenientes dos enxaguamentos e da água limpa da 4ª lavagem com o programa 3C.

Enxaguamento	Nº da Leitura					Média
	1	2	3	4	5	
1	8,980271	8,980272	8,980271	8,980273	8,980275	8,980272
2	8,980455	8,980456	8,980455	8,980457	8,980459	8,980456
3	8,980525	8,980528	8,980527	8,980529	8,980528	8,980527
4	8,980644	8,980641	8,980643	8,980644	8,980642	8,980643
5	8,980703	8,980701	8,980699	8,980698	8,980700	8,980714
Água limpa	8,980755	8,980752	8,980753	8,980755	8,980756	8,980754

Tabela 26: Diferença em Hz entre a média das frequências obtidas para a água limpa e os valores de frequência lidos para cada uma das águas provenientes dos enxaguamentos da 4ª lavagem com o programa 3C.

Enxaguamento	Nº da Leitura					Média	Detergente (mg/mL)
	1	2	3	4	5		
1	-483	-482	-483	-481	-479	-482	0,592
2	-299	-298	-299	-297	-295	-298	0,313
3	-229	-226	-227	-225	-226	-227	0,211
4	-110	-113	-111	-110	-112	-111	0,066
5	-51	-53	-55	-56	-54	-54	0,032

5.2.1.13 – Resultados da 1ª Lavagem com o Programa 3D

Na tabela 27 e 28 são apresentados os valores da frequência, obtidos na leitura das águas dos vários enxaguamentos e da água limpa, correspondentes à 1ª lavagem da roupa com o programa 3D (lavagem da roupa propositadamente suja, com 100mL de detergente). Cada amostra de água foi lida 5 vezes.

Tabela 27: Frequências em MHz obtidas na leitura das águas provenientes dos enxaguamentos e da água limpa da 1ª lavagem com o programa 3D.

Enxaguamento	Nº da Leitura					Média
	1	2	3	4	5	
1	8,979954	8,979955	8,979956	8,979958	8,979956	8,979956
2	8,980241	8,980239	8,980240	8,980238	8,980241	8,980240
3	8,980388	8,980390	8,980387	8,980391	8,980390	8,980389
4	8,980530	8,980533	8,980530	8,980535	8,980532	8,980532
5	8,980680	8,980679	8,980677	8,980678	8,980677	8,980678
Água limpa	8,980755	8,980754	8,980756	8,980755	8,980757	8,980755

Tabela 28: Diferença em Hz entre a média das frequências obtidas para a água limpa e os valores de frequência lidos para cada uma das águas provenientes dos enxaguamentos da 1ª lavagem com o programa 3D.

Enxaguamento	Nº da Leitura					Média	Detergente (mg/mL)
	1	2	3	4	5		
1	-801	-800	-799	-797	-799	-800	-
2	-514	-516	-515	-517	-514	-516	1,130
3	-367	-365	-368	-364	-365	-366	0,409
4	-225	-222	-225	-220	-223	-223	0,206
5	-75	-76	-78	-77	-78	-77	0,046

5.2.1.14 – Resultados da 2ª Lavagem com o Programa 3D

Na tabela 29 e 30 são apresentados os valores da frequência, obtidos na leitura das águas dos vários enxaguamentos e da água limpa, correspondentes à 2ª lavagem da roupa com o programa 3D (lavagem da roupa propositadamente suja, com 100mL de detergente). Cada amostra de água foi lida 5 vezes.

Tabela 29: Frequências em MHz obtidas na leitura das águas provenientes dos enxaguamentos e da água limpa da 2ª lavagem com o programa 3D.

Enxaguamento	Nº da Leitura					Média
	1	2	3	4	5	
1	8,980532	8,980531	8,980535	8,980531	8,980532	8,980532
2	8,980846	8,980843	8,980845	8,980842	8,980844	8,980844
3	8,980937	8,980939	8,980936	8,980940	8,980937	8,980938
4	8,981026	8,981029	8,981027	8,981029	8,981027	8,981028
5	8,981163	8,981160	8,981159	8,981163	8,981160	8,981161
Água limpa	8,981240	8,981244	8,981242	8,981240	8,981241	8,981241

Tabela 30: Diferença em Hz entre a média das frequências obtidas para a água limpa e os valores de frequência lidos para cada uma das águas provenientes dos enxaguamentos da 2ª lavagem com o programa 3D.

Enxaguamento	Nº da Leitura					Média	Detergente (mg/mL)
	1	2	3	4	5		
1	-709	-710	-706	-710	-709	-709	-
2	-395	-398	-396	-399	-397	-397	0,453
3	-304	-302	-305	-301	-304	-304	0,321
4	-215	-212	-214	-212	-214	-214	0,193
5	-78	-81	-82	-78	-81	-80	0,048

5.2.1.15 – Resultados da 3ª Lavagem com o Programa 3D

Na tabela 31 e 32 são apresentados os valores da frequência, obtidos na leitura das águas dos vários enxaguamentos e da água limpa, correspondentes à 3ª lavagem da roupa com o programa 3D (lavagem da roupa propositadamente suja, com 100mL de detergente). Cada amostra de água foi lida 5 vezes.

Tabela 31: Frequências em MHz obtidas na leitura das águas provenientes dos enxaguamentos e da água limpa da 3ª lavagem com o programa 3D.

Enxaguamento	Nº da Leitura					Média
	1	2	3	4	5	
1	8,979713	8,979714	8,979711	8,979713	8,979712	8,979713
2	8,979916	8,979918	8,979915	8,979916	8,979914	8,979916
3	8,980001	8,980000	8,979998	8,980001	8,979997	8,979999
4	8,980252	8,980250	8,980254	8,980253	8,980255	8,980253
5	8,980373	8,980372	8,980371	8,980370	8,980372	8,980372
Água limpa	8,980454	8,980450	8,980451	8,980453	8,980451	8,980452

Tabela 32: Diferença em Hz entre a média das frequências obtidas para a água limpa e os valores de frequência lidos para cada uma das águas provenientes dos enxaguamentos da 3ª lavagem com o programa 3D.

Enxaguamento	Nº da Leitura					Média	Detergente (mg/mL)
	1	2	3	4	5		
1	-739	-738	-741	-739	-740	-739	-
2	-536	-534	-537	-536	-538	-536	2,775
3	-451	-452	-454	-451	-455	-452	0,531
4	-200	-202	-198	-199	-197	-199	0,172
5	-79	-80	-81	-82	-80	-80	0,048

5.2.1.16 – Resultados da 4ª Lavagem com o Programa 3D

Na tabela 33 e 34 são apresentados os valores da frequência, obtidos na leitura das águas dos vários enxaguamentos e da água limpa, correspondentes à 4ª lavagem da roupa com o programa 3D (lavagem da roupa propositadamente suja, com 100mL de detergente). Cada amostra de água foi lida 5 vezes.

Tabela 33: Frequências em MHz obtidas na leitura das águas provenientes dos enxaguamentos e da água limpa da 4ª lavagem com o programa 3D.

Enxaguamento	Nº da Leitura					Média
	1	2	3	4	5	
1	8,979809	8,979810	8,979812	8,979817	8,979810	8,979810
2	8,979946	8,979944	8,979942	8,979941	8,979944	8,979943
3	8,980059	8,980056	8,980055	8,980057	8,980054	8,980056
4	8,980251	8,980249	8,980248	8,980247	8,980246	8,980248
5	8,980433	8,980432	8,98043	8,980429	8,980428	8,980430
Água limpa	8,980503	8,980504	8,980505	8,980501	8,980502	8,980503

Tabela 34: Diferença em Hz entre a média das frequências obtidas para a água limpa e os valores de frequência lidos para cada uma das águas provenientes dos enxaguamentos da 4ª lavagem com o programa 3D.

Enxaguamento	Nº da Leitura					Média	Detergente (mg/mL)
	1	2	3	4	5		
1	-694	-693	-691	-696	-693	-693	-
2	-557	-559	-561	-562	-559	-560	4,749
3	-444	-447	-448	-446	-449	-447	0,524
4	-252	-254	-255	-256	-257	-255	0,251
5	-70	-71	-73	-74	-75	-73	0,043

5.2.2 – Influência da Sujidade nas Leituras das Frequências

Pretendendo-se verificar se existem diferenças nas leituras da frequência entre os enxaguamentos obtidos nos programas 3B e 3D (diferença entre roupa limpa e suja), comparam-se os valores obtidos (diferenças em Hz entre a água limpa e o enxaguamento) nos vários enxaguamentos.

Na tabela 35 encontram-se todos os valores da diferença de frequência em Hz entre a água limpa e o 5º enxaguamento das diversas lavagens realizadas com o programa 3B.

Tabela 35: Valores da diferença de frequência em Hz entre a água limpa e o 5º enxaguamento das diversas lavagens realizadas com o programa 3B.

Enxaguamento	Nº da Leitura					Programa 3B
	1	2	3	4	5	
5	-67	-70	-68	-67	-68	1ªlavagem
	-75	-74	-76	-75	-75	2ªlavagem
	-80	-79	-76	-77	-80	3ªlavagem
	-83	-80	-83	-82	-83	4ªlavagem

Na tabela 36 encontram-se todos os valores da diferença de frequência em Hz entre a água limpa e o 5º enxaguamento das diversas lavagens realizadas com o programa 3D.

Tabela 36: Valores da diferença de frequência em Hz entre a água limpa e o 5º enxaguamento das diversas lavagens realizadas com o programa 3D.

Enxaguamento	Nº da Leitura					Programa 3D
	1	2	3	4	5	
5	-75	-76	-78	-77	-78	1ªlavagem
	-78	-81	-82	-78	-81	2ªlavagem
	-79	-80	-81	-82	-80	3ªlavagem
	-70	-71	-73	-74	-75	4ªlavagem

Calcularam-se para os dois conjuntos de valores a média e o respectivo desvio padrão:

- $\bar{X}_B = -76$
- $s_B = 5,496$
- $\bar{X}_D = -77$
- $s_D = 3,576$

Para verificar se as variâncias são ou não significativamente diferentes efectuou-se o teste de F:

H_0 : As variâncias são iguais, $s_1^2 = s_2^2$, não há diferenças significativas entre as variâncias dos dois conjuntos de dados.

- $F_{\text{calculado}} = 2,36$

Valor crítico de F: para $v = n_1 - 1$ e $v = n_2 - 1$ graus de liberdade e para a probabilidade desejada:

- $F_{\text{crítico}} (95\% \text{ confiança}) = 2,617$

Como $F_{\text{calculado}} < F_{\text{crítico}}$ não há diferenças significativas entre as variâncias.

Teste t de Student:

H_0 : as médias dos dois conjuntos de resultados experimentais não são significativamente diferentes.

- $s^2 = \frac{(n_B - 1)s_B^2 + (n_D - 1)s_D^2}{(n_B + n_D - 2)} = 21,6$
- $s = 4,648$
- $t_{\text{calculado}} = \frac{(\bar{x}_B - \bar{x}_D)}{s \sqrt{\frac{1}{n_B} + \frac{1}{n_D}}} = 0,68$

Valor crítico de t é obtido para $n_1 + n_2 - 2$ graus de liberdade e para a probabilidade desejada:

- $t_{\text{crítico}}(95\% \text{ confiança}) = 2,024$

Como $t_{\text{calculado}} < t_{\text{crítico}}$ não há diferença significativa entre as médias dos resultados obtidos no 5º enxaguamento.

Para as restantes médias dos vários enxaguamentos correspondentes aos dois programas, obtiveram-se variâncias muito diferentes como se pode ver na tabela 37. Como se quer saber se as médias são ou não diferentes, determinou-se apenas o intervalo de confiança para cada enxaguamento, em que t é obtido para $\nu = n - 1$ graus de liberdade e um nível de confiança de 95%, neste caso o valor de $t_{\text{crítico}}$ é 2,093.

Tabela 37: Valores da Média, Desvio Padrão, Variância e Intervalo de Confiança, correspondentes aos vários enxaguamentos dos Programas 3B e 3D.

Enxaguamento	\bar{x}	s	s ²	$\bar{x} \pm \frac{s}{\sqrt{n}}$	Programa
5	-76	5,49	30,14	-76±3	3B
	-77	3,58	12,82	-77±2	3D
4	-257	8,54	72,93	-257±4	3B
	-223	21,03	442,26	-223±10	3D
3	-367	7,1	50,41	-367±3	3B
	-392	63,36	4014,49	-392±30	3D
2	-390	8,07	65,12	-390±4	3B
	-502	64,27	4130,63	-502±30	3D
1	-525	5,05	25,5	-525±2	3B
	-735	41,57	1728,06	-735±20	3D

Conclui-se destes resultados que os valores obtidos para os restantes enxaguamentos (do 4º ao 1º) são diferentes para os programas 3B e 3D.

É assim notória a influência da sujidade nas leituras das variações de frequência obtidas em experiências com igual quantidade de detergente.

5.2.3 – Ângulos de Contacto

A seguir são apresentadas algumas das figuras de gotas depositadas sobre a superfície de ouro do cristal de quartzo, que correspondem a amostras de águas provenientes dos vários enxaguamentos dos programas 3B e 3D e da água limpa:

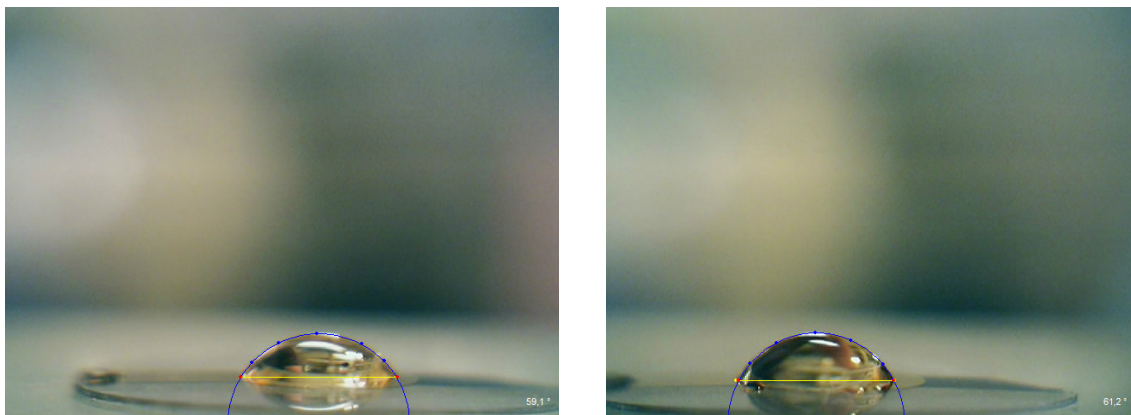


Figura 13: Gotas obtidas para a Água Limpa

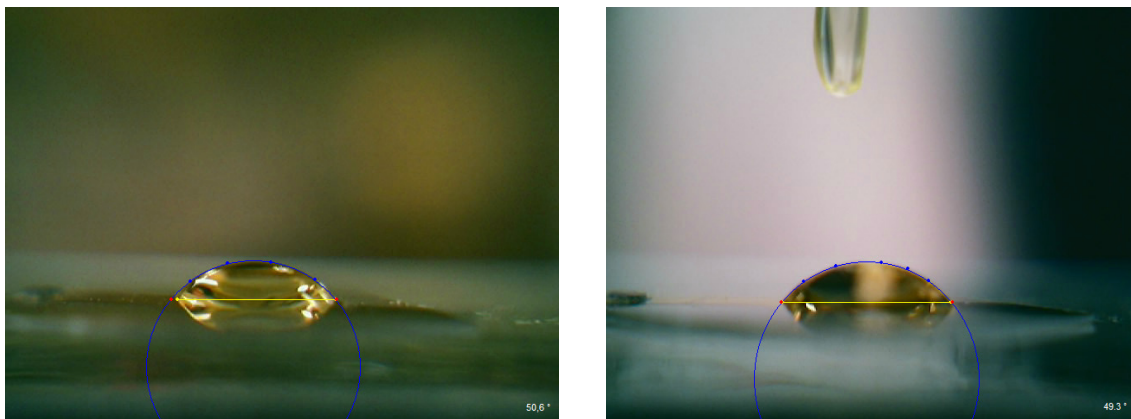


Figura 14: Gotas correspondentes ao 5º enxaguamento do programa 3B

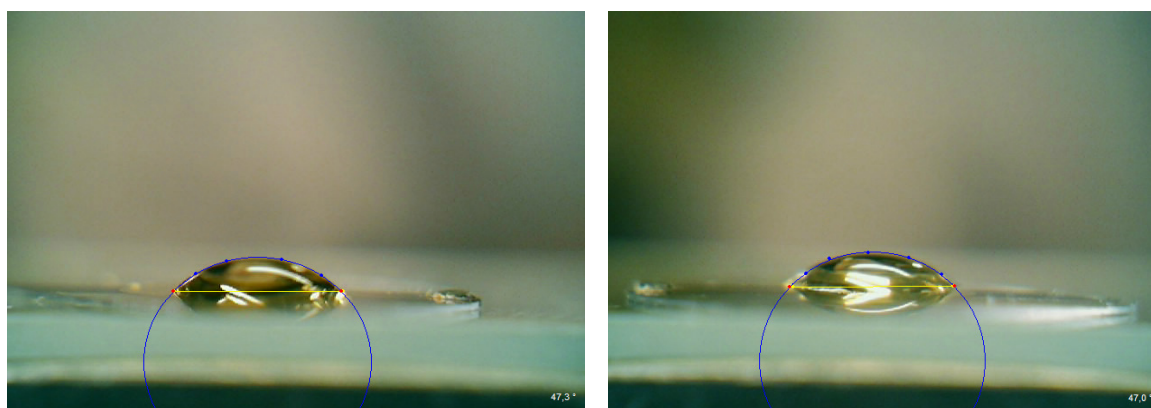


Figura 15: Gotas correspondentes ao 5º enxaguamento do programa 3D

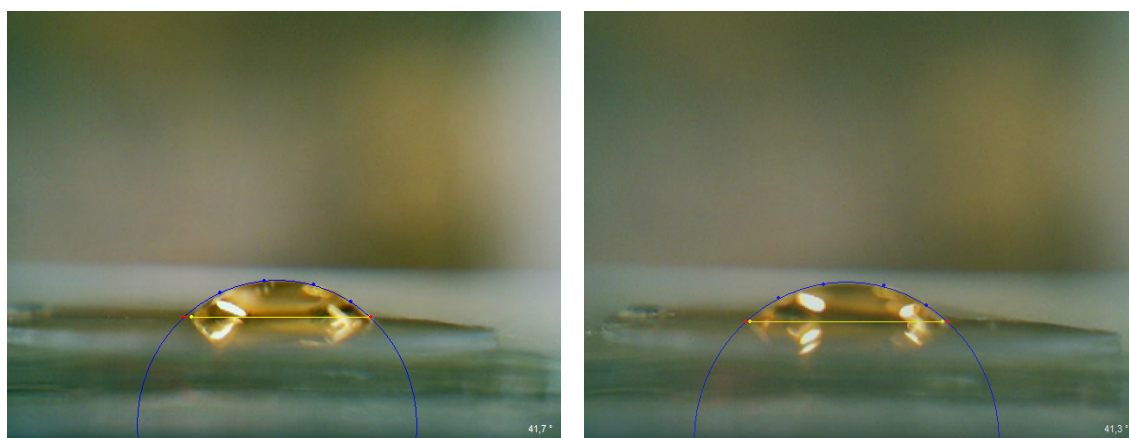


Figura 16: Gotas correspondentes ao 3º enxaguamento do programa 3B

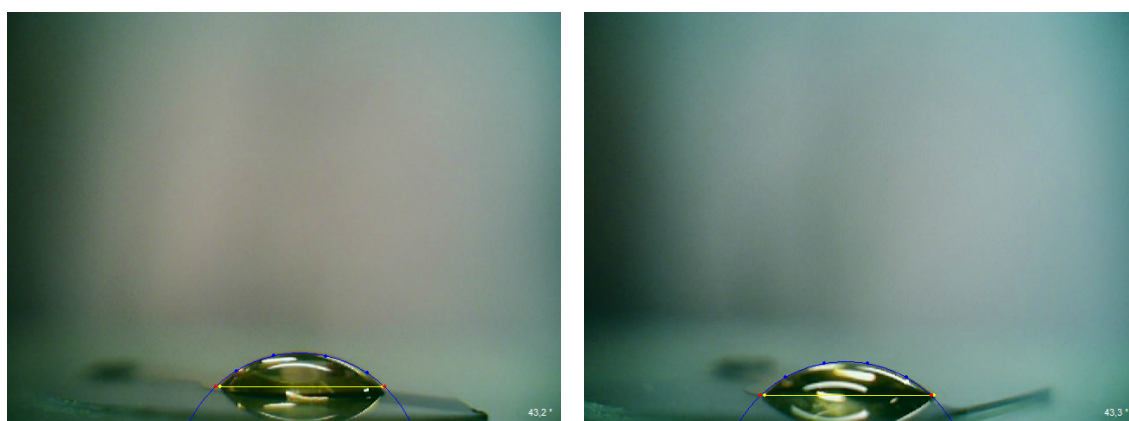


Figura 17: Gotas correspondentes ao 3º enxaguamento do programa 3D

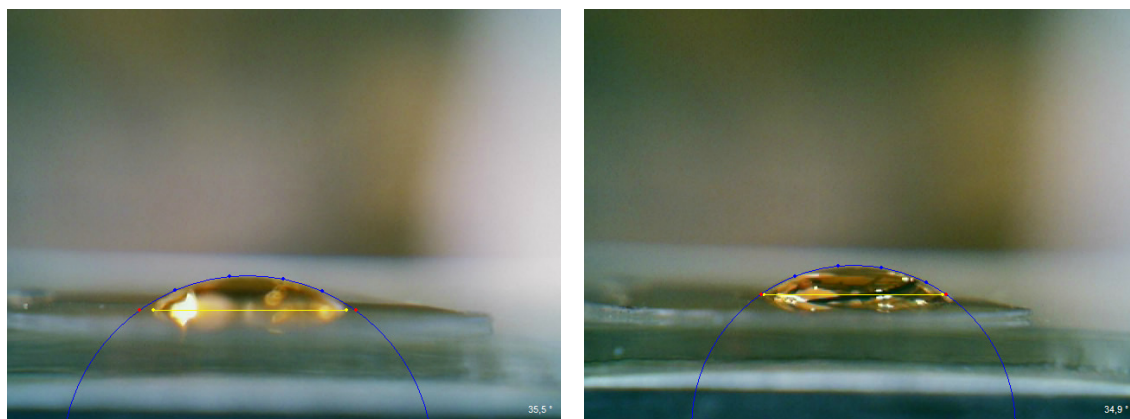


Figura 18: Gotas correspondentes ao 2º enxaguamento do programa 3B

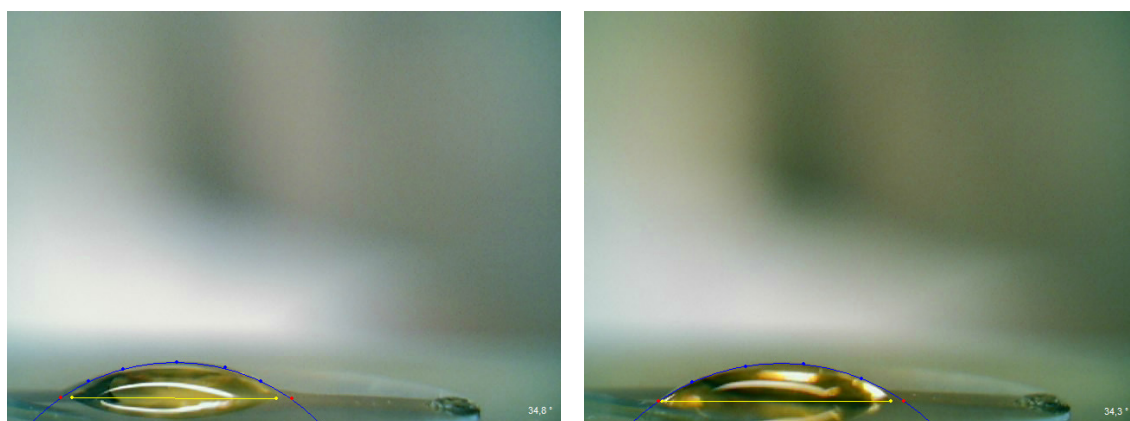


Figura 19: Gotas correspondente ao 2º enxaguamento do programa 3D

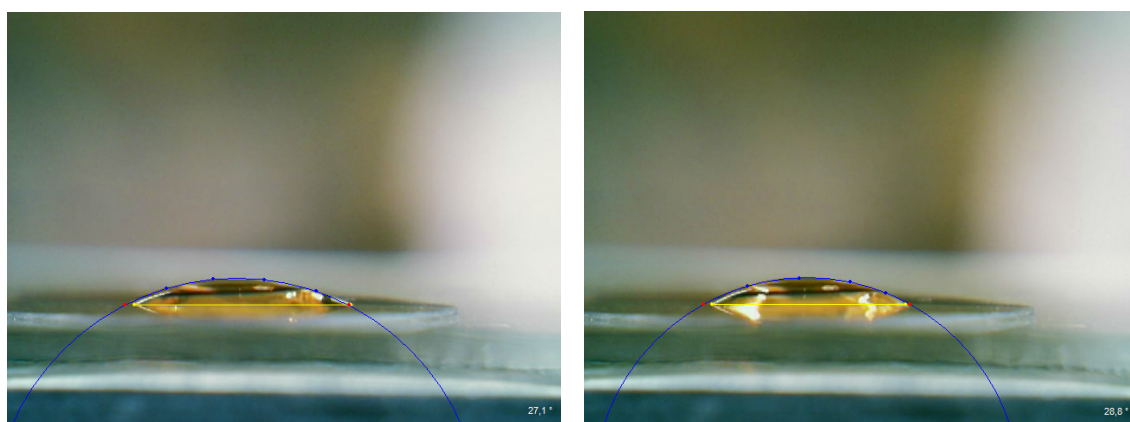


Figura 20: Gotas correspondentes ao 1º enxaguamento do programa B

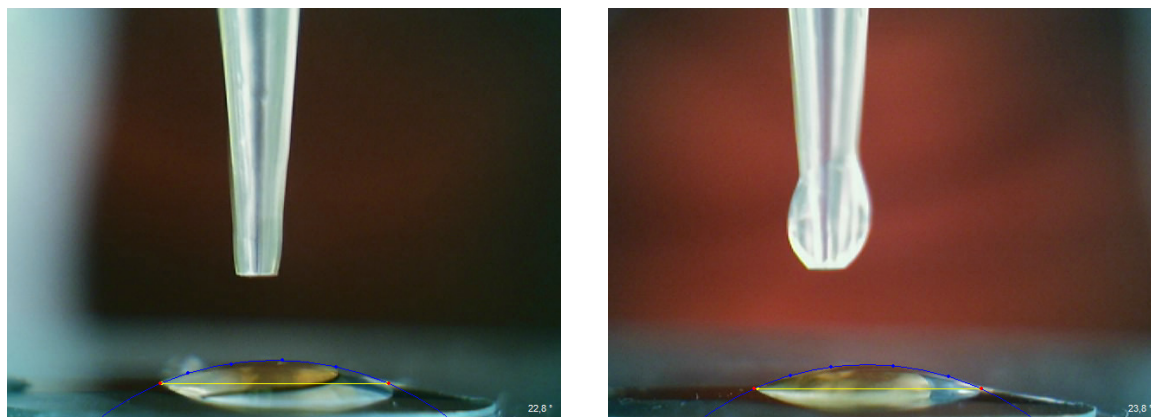


Figura 21: Gotas correspondentes ao 1º enxaguamento do programa D

Na tabela 38, são apresentados os valores de ângulos de contacto das gotas das várias amostras de águas provenientes dos enxaguamentos dos programas 3B e 3D, bem como, da água limpa.

Tabela 38: Valores de ângulos de contacto das gotas das várias amostras de águas provenientes dos enxaguamentos dos programas 3B e 3D, bem como, da água limpa.

Enxaguamento	Ângulos obtidos com o Programa 3B	Média	Ângulos obtidos com o Programa 3D	Média
1º	28,3	29,1	22,8	23
	28,8		23,8	
	27,1		23,2	
	29,3		22,3	
2º	35,5	35,8	34,0	34,7
	34,9		34,8	
	35,4		34,3	
	37,4		35,5	
3º	40,5	41,3	43,2	42,7
	41,5		42,6	
	41,3		43,3	
	41,7		41,5	
5º	50,3	50,6	48,2	47,2
	50,6		47,3	
	52,1		47	
	49,3		46,2	
Água Limpa	61,7			60,4
	61,2			
	59,5			
	59,1			

Conclui-se destes resultados que os ângulos de contacto obtidos para as várias gotas vão aumentando do 1º para o 5º enxaguamento, como é visível na tabela 38. Durante a lavagem da roupa os enxaguamentos iniciais são aqueles onde o sensor detecta maior quantidade de detergente e os ângulos de contacto para estes enxaguamentos são menores. À medida que se caminha para o 5º enxaguamento a quantidade de detergente que sai é menor, o que se reflecte nos ângulos de contacto que são maiores (menor a diferença de frequência para a água limpa).

Analisando as frequências (diferenças para a água limpa) e os ângulos obtidos na leitura das amostras provenientes de enxaguamentos, consegue-se estabelecer uma relação, ou seja, maiores diferenças de frequência da águas de enxaguamento para a água limpa menores os ângulos de contacto.

Comparando os resultados obtidos com os programas 3B e 3D, de um modo geral e para as águas que correspondem por ordem de saída na máquina ao mesmo enxaguamento, o programa 3D apresenta menores ângulos do que o 3B. Por outro lado, as diferenças de frequência para a água limpa nos enxaguamentos do programa 3D são maiores que no 3B, o que significa que o cristal para além do detergente é sensível à sujidade.

5.2.4 – Discussão dos Resultados Obtidos nas Diferentes Lavagens da Roupas

A análise dos vários enxaguamentos que saem durante a lavagem da roupa proporcionou diferentes valores de frequência.

Ao efectuar várias leituras de frequência do mesmo enxaguamento, obtiveram-se valores muito próximos uns dos outros notando-se apenas uma variação máxima de 5 Hz.

Cada “programa” de lavagem foi efectuado 4 vezes, e na análise das várias réplicas dos enxaguamentos do mesmo programa obtiveram-se valores (diferença relativamente à água limpa (Hz)) semelhantes e mesmo iguais, por exemplo, para o 4º enxaguamento com o programa 3A registaram-se os seguintes valores médios: -276 Hz (tabela 4 e tabela 6), -265 Hz (tabela 8) e -274 Hz (tabela 10), já para o 2º enxaguamento os valores médios obtidos foram: -430 Hz (tabela 4), -429 Hz (tabela 6), -427 Hz (tabela 8) e -422 Hz (tabela 10). O que significa que utilizando as mesmas condições conseguem-se obter valores muito próximos de lavagem para lavagem (o que se verificou nos vários programas de lavagem).

Nas várias lavagens efectuadas com o programa 3B, onde se utilizou 100 mL de detergente, obtiveram-se valores mais próximos dos da água limpa excepto o 1º enxaguamento que apresenta valores semelhantes aos do programa 3A.

No programa 3C utilizou-se ainda menos quantidade de detergente na lavagem (50 mL) e os resultados das diferenças dos enxaguamentos para a água limpa, encontram-se ainda mais próximos: o 5º enxaguamento apresenta diferenças de -52 Hz, -52 Hz, -53 Hz e -54 Hz.

Através das diferenças (Hz) de frequência entre os enxaguamentos e a água limpa e utilizando o método testado para a sensibilidade do cristal às variações de detergente (calibração), conseguiu-se determinar em mg/mL a quantidade de detergente que sai em cada enxaguamento. Verificou-se que quanto menor a quantidade de detergente menor é a diferença para a água limpa. Por exemplo uma diferença de -75 Hz corresponde a 0,044 mg/mL, enquanto para -149 Hz correspondem a 0,101 mg/mL.

Para analisar a influência da sujidade efectuou-se o programa 3D onde se utilizou a mesma quantidade de detergente que no Programa 3B, mas a roupa estava suja com nódoas que lhe foram introduzidas. As médias obtidas com o programa 3D, principalmente as dos enxaguamentos 1, 2 e 3 são as que apresentam maiores diferenças relativamente à água limpa e têm desvios padrões maiores que as médias do programa 3B, como se pode ver na tabela 37, o que dá a entender que as nódoas interferem na análise das águas que saem da máquina de lavar roupa.

Por outro lado, o último enxaguamento do programa 3D é o que se assemelha mais com o enxaguamento correspondente obtido no programa 3B. Este último enxaguamento com o programa 3D é aquele onde todas as leituras obtidas analisando cinco vezes cada água proveniente do último enxaguamento das quatro lavagens, eram mais próximas umas das outras e onde, conseqüentemente, o desvio padrão era menor. Este enxaguamento

apresenta diferenças para a água limpa de -70 Hz a -80 Hz tal como no programa 3B, o que corresponde a valores da concentração de detergente abaixo de 0,05 mg/mL. Este parece-nos ser um valor aceitável para terminar o ciclo de enxaguamento.

A poupança de água num programa de lavagem depende da quantidade de detergente que se adiciona. Para o programa 3A, por exemplo, diferenças para a água limpa de -149 Hz sugerem que haja mais um ciclo para que a água saia com menos quantidade de detergente, por outro lado, no caso do programa 3B e 3D diferenças médias de -68Hz já são aceitáveis, pois apresentam uma concentração de detergente de 0,04 mg/mL.

5.3 - Avaliação da Possível Utilização do Sensor na Máquina de Lavar Roupas: Um Ensaio Real

Quando a água de enxaguamento sai da máquina e passa pelo cristal (sensor) este não deixa de vibrar. No entanto, as sucessivas extracções de água durante a lavagem da roupa ocorrem com intervalos de tempo relativamente curtos (<15 minutos) o que dificulta a leitura da frequência do cristal, uma vez que este necessita de 15 minutos para estabilizar a sua frequência. No futuro, seria útil utilizar uma electroválvula programada para permitir ao cristal (sensor) efectuar leituras, ou seja, estabilizar a frequência. Assim após a saída completa de um enxaguamento a próxima extracção só deverá ocorrer num intervalo de tempo nunca inferior a 15 minutos. Ter-se-á assim o valor da variação da frequência para a água desse enxaguamento, que será comparado com o da água limpa. Se a diferença entre os dois valores de frequência for superior a um valor pré-estabelecido, que pensamos deverá andar pelos 80 Hz, que corresponde a uma concentração de detergente de 0,05 mg/mL, terminar-se-á o ciclo de enxaguamentos e o programa da máquina.

6 – Conclusões

O sensor aqui apresentado foi desenvolvido para detectar detergente. Inicialmente, verificou-se que utilizando apenas os eléctrodos de ouro do cristal de quartzo, este respondia a diferentes quantidades de detergente.

O sensor consegue distinguir águas provenientes de enxaguamentos sucessivos de uma máquina de lavar roupa, utilizado diferentes quantidades de detergente e lavando quer roupa limpa, quer roupa suja. À medida que se caminha para o final da lavagem da roupa os enxaguamentos apresentam leituras de frequência mais próximas da frequência da água limpa.

Utilizando os programas de lavagem 3B e 3D verificou-se que o último enxaguamento destes programas apresenta diferenças de frequência médias para a água limpa de -68 Hz a -82 Hz que correspondem a uma concentração de detergente abaixo de 0,05 mg/mL. O que parece ser um valor aceitável para terminar o enxaguamento. É de realçar que esta concentração se encontra precisamente na zona de maior sensibilidade do sensor.

Através dos ângulos de contacto das gotas dos vários enxaguamentos conclui-se que, ângulos menores proporcionam maiores diferenças de frequência em relação à água limpa, como é o caso dos enxaguamentos do programa com roupa suja (3D).

O sensor foi testado na máquina de lavar roupa e concluiu-se que este consegue detectar o detergente proveniente de águas de enxaguamentos. No entanto, para a frequência do cristal estabilizar são necessários 15 minutos. Como as sucessivas extracções de água durante a lavagem da roupa ocorrem com intervalos de tempo relativamente curtos (<15 minutos), sugere-se a utilização de uma electroválvula programada para permitir ao sensor efectuar leituras antes da saída do ciclo seguinte. Ter-se-á assim o valor da variação da frequência para a água desse enxaguamento, que será comparado com o da água limpa. Se a diferença entre os dois valores de frequência for superior a um valor pré-estabelecido, que pensamos deverá andar pelos 84Hz, que

corresponde a uma concentração de 0,05 mg de detergente /mL, terminar-se-á o ciclo de enxaguamentos e o programa da máquina.

Conclui-se que de facto é possível utilizar o método dos sensores de ondas acústicas na detecção de detergente em águas da máquina de lavar roupa. Com a utilização destes sensores, as leituras são realizadas e obtidas em tempo real. Para além disso, este método tem a vantagem de ser económico, simples, versátil, sensível a pequenas variações nas propriedades dos líquidos, adaptando-se aos objectivos pretendidos, e do cristal ser reutilizável.

7 – Referências Bibliográficas

- [1] – http://pelicano.ipen.br/PosG30/TextoCompleto/Maria%20Fernanda%20Romanelli_M.pdf – (Avaliação Da Toxicidade Aguda E Crônica Dos Surfactantes DSS e LAS Submetidos À Irradiação Com Feixes De Eléctrões) – consultado em 8-10-2010.
- [2] – Li, H. Q., Schröder, H. F., Surfactants - standard determination methods in comparison with substance specific mass spectrometric methods and toxicity testing by *Daphnia magna* and *Vibrio fischeri*, *Wat. Sci. Technol.*, (2000), 42, 391-398.
- [3] – http://pelicano.ipen.br/PosG30/TextoCompleto/Maria%20Cristina%20Franco%20de%20Moraes_M.pdf – (Estudos dos Efeitos da Radiação Ionizante na Toxicidade Aguda de Efluentes que Apresentam Surfactantes Aniônicos) – consultado em 8-10-2010.
- [4] – Scott, M. J., Jones M. N., The biodegradation of surfactants in the environment; *Biochim. Biophys. Acta*, (2000), 1508, 235 – 251.
- [5] – Edwards, K. R., Lepo, J. E., Lewis, M. A., Toxicity comparison of biosurfactants and synthetic surfactants used in oil spill remediation to two estuarine species, *Mar. Pollut. Bull.*, (2003), 46, 1309-1316.
- [6] – Nitschke, M., Pastore, G. M., Biossurfactantes: Propriedades e Aplicações, *Quim. Nova*, (2002), 772-776.
- [7] – Perkins, W. S., Surfactants - A Primer: An in – depth discussion of the behavior of common types of surfactants, *Dyeing, Printing & Finishing*, (1998), 51-54.
- [8] – Cirelli, A. F., Ojeda, C., Castro, M. J. L., Salgot, M., Surfactants in sludge-amended agricultural soils: a review, *Environ. Chem. Lett.*, (2008), 6, 135-148.

- [9] – Filha, A. M. B. B., Costa, V. G., Bizzo, H. R., Avaliação da qualidade de detergentes a partir do volume de espuma formado; Química Nova na Escola, (1999), 9, 43-45.
- [10] – Schramm, L. L., Surfactants: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry; Cambridge University Press, 2000.
- [11] – Penteado, J. C. P., Seoud, O. A. E., Carvalho, L. R. F., alquilbenzeno sulfonato linear: uma abordagem ambiental e analítica, Quim. Nova, (2006), 29, 1038-1046.
- [12] – Salager, J. L., Surfactants Types and Uses, 2^a ed. Mérida – Venezuela: Firp Booklet, (2002).
- [13] – Garavito, R. M., Miller, S. F., Detergents as Tools in Membrane Biochemistry, J. Biol. Chem., (2001), 276, 32403–32406.
- [14] – Sirisattha, S., Momose, Y., Kitagawa, E., Iwahashi, H., Toxicity of anionic detergents determined by *Saccharomyces cerevisiae* microarray analysis, Water Res., (2004), 38, 61-70.
- [15] – Hulanicki, A., Staniseaw, G., Folke, I., Chemical Sensors: Definitions and Classification, Pure Appl. Chem., (1991), 63, 1247-1250.
- [16] – Thévenot, D. R., Toth, K., Durst, R. A., Wilson, G. S., Electrochemical biosensors: recommended definitions and Classification, Biosensors Bioelectron., (2001), 16, 121-131.
- [17] – Andrade, J. F., Filho, O. F., Oliveira, N. G., Guilbault, G. G., Aplicações Analíticas dos cristais piezoelétricos, Quim. Nova, (1991), 14, 272-278.

- [18] – O’Sullivan, C.K., Guilbault, G.G., Commercial quartz crystal microbalances - theory and applications, *Biosensors Bioelectron.*, (1999), 14, 663–670.
- [19] – Buttry, D. A., Ward, M. D., Measurement of Interfacial Processes at Electrode Surfaces with the Electrochemical Quartz Crystal Microbalance, *Chem. Rev.*, (1992), 92, 1355-1379.
- [20] – Ward, M. D., Buttry, D. A., Hu, W. S., Real-time measurement of anchorage-dependent cell adhesion using a quartz crystal microbalance, *Biotechnol. Prog.*, (1993), 9, 105–108.
- [21] – Buck, R.P., Lindner, E., Kunter, W., Inzelt, G., Piezoelectric Chemical Sensors, *Pure Appl. Chem.*, (2004), 76, 1139-1160.
- [22] – Mecea, V. M., Loaded vibrating quartz sensors, *Sens. Actuators A*, (1994), 40, 1-27.
- [23] – Deakin, M. R., Buttry, Acoustic waves and devices, *Anal. Chem.*, (1989), 61, 1147-1154.
- [24] – Varela, H., Malta, M., Torresi, R. M., técnicas *in situ* de baixo custo em eletroquímica: a microbalança a cristal de quartzo, *Quim. Nova*, (2000), 23, 664-679.
- [25] – Wu, D. H., Tsai, T. Y., Yen, Y. T., Robust design of quartz crystal microbalance using finite element and Taguchi method, *Sens. Actuators B*, (2003), 9, 337–344.
- [26] – Mecea, V. M., From Quartz Crystal Microbalance to Fundamental Principles of Mass Measurements, *Anal. Lett.*, (2005), 38, 753–767.

- [27] – Kanazawa, K. K., Gordon, J. G., Frequency of a quartz microbalance in contact with liquid, *Anal. Chem.*, (1985), 57, 1770-1771.
- [28] – MacCallum, J. J., Alder, J. F., Piezoelectric Crystals for Mass and Chemical Measurements, *Analyst*, (1983), 108, 1169.
- [29] – Konash, P. L., Bastiaans, G. J., Piezoelectric Crystals as Detectors in Liquid Chromatography, *Anal. Chem.*, (1980), 52, 1929.
- [30] – Bunde, R. L., Jarvi, E. J., Rosentreter, J. J., Piezoelectric quartz crystal biosensors, *Talanta*, (1998), 46, 1223-1236.
- [31] – Kanazawa, K.K., Gordon, J.G., Frequency of a quartz microbalance in contact with liquid, *Anal. Chem.*, (1985), 57, 1770-1771.
- [32] – Wang, D., Mousavi, P., Hauser, P.J., Oxenham, W., Grant, C.S., Quartz crystal microbalance in elevated temperature viscous liquids: Temperature effect compensation and lubricant degradation monitoring, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, (2005), 268, 30-39.
- [33] – Itoh, A., and Ichihashi, M., A frequency of the quartz crystal microbalance (QCM) that is not affected by the viscosity of a liquid, *Meas. Sci. Technol.*, (2008), 9, 1-9.
- [34] – Yoshimoto, M., Tokimura, S., Kurosawa, S., Characteristics of the series resonant-frequency shift of a quartz crystal microbalance in electrolyte solutions, *Analyst*, (2006), 131, 1175-1182.
- [35] – Gomes, M. T., Desenvolvimento de Sensores Baseados em Microbalanças de Cristais piezoelétricos para a determinação de CO₂ e SO₂, Tese de doutoramento, Universidade de Aveiro, (1996), 39-53.

- [36] – Bursíková, V., St'ahel, P., Navrátil, Z., Bursík, J., Janca, J., Surface Energy Evaluation of Plasma Treated Materials by Contact Angle Measurement, Brno, (2004), 7-10.